

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zum
p–T–Phasenverhalten von thermotropen
Flüssigkristallen unter hohen Drücken (bis 550 MPa)
am Beispiel einiger
Vertreter der Alkoxycyanobiphenyle
- Aufbau und Test einer Apparatur -

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr–Universität Bochum

vorgelegt von
Annette Kopner
aus Bochum

Bochum, Februar 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zum
p-T-Phasenverhalten von thermotropen Flüssigkristallen
unter hohen Drücken (bis 550 MPa) am Beispiel einiger
Vertreter der Alkoxycyanobiphenyle
- Aufbau und Test einer Apparatur -

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Annette Kopner
aus Bochum

Bochum, Februar 1988

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.1988

Referent : Prof. Dr. G.M. Schneider

Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	III
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	8
2.1 Flüssigkristalline Strukturen	8
2.2 Phasenumwandlungen erster und höherer Ordnung	11
2.3 Untersuchungsmethoden für Flüssigkristalle	12
2.3.1 Normaldruckexperimente	13
2.3.2 Hochdruckexperimente	14
3. Polarisiertes Licht	16
3.1 Allgemeines	16
3.2 Doppelbrechung	18
3.2.1 Einachsige Kristalle	20
3.2.2 Indikatrix	22
3.2.3 Spannungs-Doppelbrechung	26
3.2.4 Farbigkeit	27
3.2.5 Schlußfolgerungen	29
3.3 Konoskopie	31
4. Aufbau der Apparatur	33
4.1 Überblick	33
4.2 Autoklav	35
4.2.1 Hochdruckfenster	37
4.2.2 Hochdruckmeßzellen	44
4.3 Optische Bank und Intensitätsmessung	58
4.4 Druckbestimmung	59
4.4.1 Druckerzeugung	59
4.4.2 Druckkalibrierung	60
4.5 Temperaturbestimmung	62
4.5.1 Temperaturmessung und -regelung	62
4.5.2 Temperaturkalibrierung	63

	Seite
5. Messung und Auswertung	66
5.1 Meßmethode	66
5.2 Substanzen	69
5.3 Auswertung	70
5.4 Beispiele für Durchlichtintensitäts-Tempera- tur-Verläufe während der Phasenumwandlungen	72
5.4.1 Intensitätsverläufe beim 70CB	72
5.4.2 Intensitätsverläufe beim 80CB	77
5.4.3 Intensitätsverläufe beim 90CB	82
5.4.4 Intensitätsverläufe mit positivem und negativem Anstieg	84
6. Meßergebnisse	87
6.1 Phasendiagramme und Diskussion	89
6.1.1 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (70CB)	89
6.1.2 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (80CB)	92
6.1.3 4-n-Nonyloxy-4'-cyanobiphenyl (90CB)	95
6.1.4 Zusammenfassung	98
6.2 Vergleich der Meßergebnisse mit Literaturdaten	99
6.2.1 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (80CB)	99
6.2.2 4-n-Nonyloxy-4'-cyanobiphenyl (90CB)	104
6.3 Beispiele für beobachtete Texturen	107
7. Ausblick	117
8. Anhang	119
Verzeichnis der in der Arbeit erwähnten Flüssigkri- stalle (Strukturformeln und Abkürzungen)	120
Verzeichnis der Abbildungen	122
Tabellen der Meßdaten	126
Lieferverzeichnis	137
Literaturverzeichnis	138

Zusammenfassung

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine polarisationsmikroskopische Apparatur entwickelt und aufgebaut, die bis zu einem Druck von 700 MPa und einer Temperatur von etwa 500 K ausgelegt ist.

Es wurden Hochdruckuntersuchungen zum p-T-Phasenverhalten von Flüssigkristallen am Beispiel einiger Vertreter der homologen Reihe der Alkoxycyanobiphenyle (Abk.: nOCB) durchgeführt. Dabei konnten Phasenübergänge anhand von Intensitätsänderungen festgestellt und die auftretenden Phasen aufgrund ihrer Texturen charakterisiert werden. Der Meßbereich erstreckte sich über Drücke von 0,1 - 550 MPa und Temperaturen zwischen etwa 300 und 490 K.

Meßgröße ist die Intensitätsänderung des durch die Probe geleiteten polarisierten Lichtes infolge von Phasenumwandlungen der flüssigkristallinen Substanz. Zusätzlich kann neben der Intensitätsänderung auch ein Wechsel im optischen Erscheinungsbild - der Textur - des untersuchten Stoffes beobachtet werden, wodurch eine Charakterisierung der auftretenden Phase ermöglicht wird. Die Meßmethode, das Auswerteverfahren und die gefundenen Texturen werden vorgestellt und diskutiert.

Aufgrund der Messungen mit einer optischen Untersuchungsmethode war es notwendig, Fenster und Zellen zu entwickeln, die optisch durchlässig und für Messungen mit polarisiertem

Licht geeignet sind. Darüberhinaus sollten die Zellen und Fenster, neben der zuverlässigen Abdichtung auch im Höchstdruckbereich, leicht aus dem Autoklaven zu demontieren sein.

Die Zuverlässigkeit der aufgebauten Apparatur wurde mit Hilfe eines Vergleichs von eigenen Meßdaten mit solchen aus der Literatur bestätigt. Hierzu wurden im unteren Druckbereich (bis 200 MPa) Messungen an zwei Homologen (80CB, 90CB) der untersuchten Reihe durchgeführt. Die erhaltenen Phasenumwandlungstemperaturen und -drücke stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den vorhandenen Literaturdaten überein. Der Druckbereich, in dem für diese Substanzen p-T-Messungen vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit erweitert. Dabei konnten bei einem der untersuchten Homologe (90CB) das Verschwinden einer Phasenumwandlungslinie (smA - n) und das Fehlen einer smA-Textur oberhalb eines Druckes von 400 MPa beobachtet werden.

Das Phänomen der re-entrant Phasen, das bei einem der untersuchten Homologe (80CB) im unteren Druckbereich in der Literatur beschrieben wird, konnte nicht nachgewiesen werden. Dieser bestimmte Phasentyp ist nur in unterkühlten Schmelzen zu beobachten, die jedoch infolge der meßtechnisch notwendigen großen Substanzmengen hier nicht erhalten werden konnten. Des weiteren wurden Messungen an einem bisher nicht unter Hochdruck untersuchten Flüssigkristall (70CB) durchgeführt.

Mit der hier vorgestellten Methode ist es einmal möglich, auch Phasenübergänge höherer Ordnung nachzuweisen, die z.B. über Messungen mit der DTA (Differential-Thermo-Analyse) nicht zugänglich sind; im Gegensatz zur DTA können hier allerdings keine Abschätzungen der Enthalpie für die Phasenübergänge vorgenommen werden. Weiterhin hat die hier vorgestellte Methode in dem aufgezeigten Druckbereich gegenüber einer anderen polarisationsmikroskopischen Apparatur - der Diamant-Hochdruckzange (DAC) - den Vorteil, daß hier der Druck wesentlich genauer zu bestimmen ist. Daher konnte mit der in dieser Arbeit aufgebauten Apparatur eine Lücke im unteren Druckbereich bis 700 MPa geschlossen werden, in dem nun genauere polarisationsmikroskopische Untersuchungen zum Phasenverhalten und zur Charakterisierung von Flüssigkristallen möglich sind.

1. Einleitung

Die ersten Flüssigkristalle, die in der Literatur erwähnt werden, sind, neben den Seifen, die schon seit wesentlich längerer Zeit Bedeutung haben, organische, biochemische Substanzen wie das Myelin, welches 1854 von Virchow /1/ beschrieben wurde. Die erste Monographie über polarisationsmikroskopische Untersuchungen an organischen Materialien erschien bereits 1861 in Leipzig /2/. Auch Lehmann, dem auf dem Gebiet der frühen Erforschung der Flüssigkristalle eine besondere Bedeutung zukommt, beschäftigte sich mit der mikroskopischen Analyse von Kristallen. Hierfür entwickelte er das sogenannte "Kristallisationsmikroskop" /3/, das die Erwärmung der zu untersuchenden Substanzen gestattete. Es gelang Lehmann allerdings nicht, trotz einiger richtiger Erkenntnisse über die untersuchten "Flüssigkeiten", als erster die Vorgänge beim Aufheizen einer flüssigkristallinen Substanz exakt zu beschreiben. Dies blieb Reinitzer vorbehalten, der 1888 /4/ seine Beobachtung "zweier Schmelzpunkte" beim Cholesterinacetat, einem sogenannten "cholesterischen Flüssigkristall", veröffentlichte.

Der Begriff "Flüssigkristall", der das Verhalten dieser ungewöhnlichen Substanzklasse treffend als zwischen Flüssigkeit und Kristall befindlich beschreibt, wurde jedoch erst um 1900 von Lehmann /5/ geprägt. Einige Jahre später (1904) erschien das erste Buch über Flüssigkristalle und deren Eigenschaften /6/. Auch theoretische Arbeiten dieser Zeit beschäftigten sich mit den Flüssigkristallen. Erwähnt werden sollen



hier nur Arbeiten von Schenck /7/, Bose /8/, Born /9/ und Friedel /10/. Letzterer prägte die Begriffe "nematisch", "smektisch" und "cholesterinisch" ("cholesterisch"). Es handelt sich hierbei um aus dem Griechischen entlehnte Ausdrücke für die Beschreibung makroskopischer Erscheinungen und Eigenschaften der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen. Diese Bezeichnungen sind auch heute noch gebräuchlich. Wiener /11/ schließlich arbeitete auf dem Gebiet der optischen Theorie der Doppelbrechung. Die Beschreibung von "Schlieren", optischen Erscheinungsformen von Flüssigkristallen, geht wiederum auf Lehmann /12/ zurück, hat seinen Ursprung jedoch auch in Arbeiten von Friedel /10/.

Einen ausführlichen Überblick über die Anfänge der Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle bis etwa in die Mitte dieses Jahrhunderts gibt Kelker in seinem Übersichtsartikel "History of Liquid Crystals"/13/.

Spätestens seit der Zeit nach dem zweiten Weltkrieg nahm die Zahl der Publikationen, die sich mit dieser Thematik beschäftigen, so drastisch zu, daß an dieser Stelle nur einige, für die vorliegende Arbeit besonders wichtige Aspekte erwähnt werden sollen. Stellvertretend für die umfassenden Untersuchungen und damit verbundenen zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Flüssigkristalle sei hier die Bibliographie von Fehrenbach, Stieb und Meier erwähnt. Sie enthält allein für das Jahr 1980 fast tausend Literaturzitate /14/.

Einen sehr guten Überblick über experimentelle Methoden, theoretische Überlegungen und Anwendungen der thermotropen, lyotropen und polymeren Flüssigkristalle in den verschiedenen Forschungsbereichen geben Kelker und Hatz in ihrem "Handbook of Liquid Crystals" /15/. Auch in den Tagungsberichten der Flüssigkristall-Konferenz in Garmisch-Partenkirchen /16/ werden viele Aspekte der neueren Forschung angeschnitten und diskutiert.

Eine Einführung in die Thematik der Flüssigkristalle /17/ sowie eine Zusammenfassung neu entwickelter Substanzreihen, ihren physikalischen Eigenschaften und ihren praktischen Anwendungsmöglichkeiten findet sich bei Eidenschink /18/.

In dem 1977 erschienenen Buch "Liquid Crystals" von Chandrasekhar /19/, werden die wichtigsten theoretischen Gesichtspunkte bis zu diesem Zeitpunkt zusammengefaßt, die sich hauptsächlich mit den nematischen, smektischen und cholesterischen Phasen beschäftigen. Eine gute Einführung zum Verständnis des Phasenverhaltens, der Strukturen, Eigenschaften und Anwendungen der Flüssigkristalle findet sich auch in der neueren Literatur /20-22/.

Im folgenden sollen einige neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Flüssigkristallforschung vorgestellt werden. Dieses Gebiet läßt sich prinzipiell anhand der Art der untersuchten Substanzen in zwei Klassen unterteilen. Die eine beschäftigt sich mit lyotropen Flüssigkristallen, d.h. solchen Substanzen,

die aufgrund der Zugabe eines Lösungsmittels verschiedene Phasenübergänge durchlaufen. Die andere große Gruppe ist die der thermotropen Flüssigkristalle, zu denen auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Homologe zählen. Das Phasenverhalten dieser Substanzklasse wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

Zu dieser letztgenannten Substanzklasse zählen außerdem die diskotischen und ein Teil der polymeren Flüssigkristalle, wobei diese jedoch aufgrund ihres Verhaltens unter Zugabe eines Lösungsmittels auch zu der lyotropen Klasse gehören können /23/. Da in dieser Arbeit ausschließlich thermotrope Flüssigkristalle behandelt werden, soll zum Verständnis der lyotropen Substanzklasse an dieser Stelle nur auf einige neuere Arbeiten verwiesen werden /24-28/.

Die diskotischen Flüssigkristalle bestehen in der Hauptsache aus Benzolringen, die, entweder mit oder ohne substituierte Gruppen, sehr symmetrisch aufgebaute Scheiben ausbilden. Diese Scheiben übereinandergelegt ergeben Säulen, die mit steigender Temperatur verschiedene Strukturen durchlaufen. Untersuchungen an diskotischen Flüssigkristallen werden z.B. von der Arbeitsgruppe um Chandrasekhar /29-31/ und von Destrade, Gasparoux und Nguyen Huu Tinh /32,33/ durchgeführt. Diese und andere Gruppen beschäftigen sich auch mit dem re-entrant Verhalten der diskotischen Flüssigkristalle /34/ und versuchen, theoretische Erklärungen dafür zu geben /35,36/.

In dem oben zitierten Übersichtsartikel von Samulski und Dupré /23/ finden sich neben den schon erwähnten lyotropen polymeren Flüssigkristallen auch solche mit thermotropen Eigenschaften. Ein guter Überblick über die neuere Forschung auf diesem Gebiet wird auch in dem von Ciferri, Krigbaum und Meyer herausgegebenen Buch "Polymer Liquid Crystals" /37/ sowie einigen Übersichtsartikeln /38-41/ gegeben. Für die theoretische Betrachtung der Phasenübergänge sollen stellvertretend Artikel von Flory /42/, Baumgärtner /43/ bzw. Ballauf /44/ genannt werden, die einen guten Einblick in die Literatur geben. Eine Molekülfeld-Theorie über nematische, aus flexiblen Molekülen bestehende Substanzen stellt Luckhurst /45/ auf und geht dabei auch auf thermodynamische Beziehungen ein. Sowohl thermotrope als auch lyotrope polymere Flüssigkristalle gewinnen zunehmend an Bedeutung in der Herstellung neuer Werkstoffe mit interessanten Eigenschaften /46,47/.

Eine sehr interessante Gruppe unter den in letzter Zeit entwickelten Substanzklassen wird von Chandrasekhar et al. /48/ vorgestellt. Es handelt sich hierbei um paramagnetische Flüssigkristalle, die eine Komplexverbindung mit einem Metallion eingehen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit den Phasenumwandlungen monomerer, stäbchenförmiger, thermotroper Flüssigkristalle. Da für einige der untersuchten Substanzen das sogenannte re-entrant Phänomen von Bedeutung ist, sollen hier einige einführende Übersichtsartikel vorgestellt

werden. Nachdem dieses Phänomen einer bei tieferen Temperaturen erneut auftauchenden Hochtemperatur-Phase zum ersten Mal von Cladis /49/ unter Normaldruck anhand einer Mischung aus HBAB und CBOOA (Strukturformeln und Bedeutung der Abkürzungen finden sich im Anhang) gefunden wurde, nahm die Forschung auf diesem Gebiet drastisch zu. So wurde kurze Zeit später eine re-entrant nematische Phase einer reinen Substanz (Octyloxy-4'-benzoyloxy-4-cyanostilben; Strukturformel findet sich im Anhang) unter Normaldruck /50/ gefunden. Eine Literaturzusammenstellung der Arbeiten an druckinduzierten re-entrant Phänomenen findet sich bei Herrmann /51/.

Einen Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und dem re-entrant Phänomen finden Weissflog, Pelzl und Demus /52/. Über das Vorkommen von re-entrant smA und re-entrant nematischen Phasen in mesogenen Serien berichten Sigaud, Nguyen Huu Tinh, Hardouin und Gasparoux /53/. Eine druckinduzierte re-entrant cholesterische Phase konnte von Pollmann und Wiege /54/ in einem ternären System gefunden werden. Mit den theoretischen Hintergründen dieses Phänomens beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen /55-60/.

Flory und Ronca /61/ versuchen die ungewöhnlichen Phasenübergänge in Flüssigkristallen, die in Kap. 2 noch beschrieben werden sollen, theoretisch zu erklären. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen Zustandes wurde bereits früh von Maier und Saupe /62/ veröffentlicht. Eine mean-field Theorie zur Beschreibung der nematischen Flüssigkristalle wurde in jüngerer Zeit von Pallfy-Muhoray und Bergersen /63/ er-

arbeitet. McMillan gab eine Beschreibung der flüssigkristallinen smA- /64/ und der smC-Phase /65/. Von Meyer und McMillan stammen die Theorien über die smC-, smB- und smH-Phasen /66/. In neuerer Zeit beschäftigten sich Guillon und Skoulios mit dem molekularen Modell der smD-Phase /67/. Auch auf die Übergänge zwischen verschiedenen smektischen Phasen wird theoretisch eingegangen /68/ und ein Versuch zur Erklärung der Vorschmelzeffekte unternommen /69/.

Besonders interessant im Hinblick auf flüssigkristalline Erscheinungen ist die Untersuchung von homologen Reihen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Theoretische Arbeiten liegen hierfür von Shu und Lin vor /70/.

2. Grundlagen

Für das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind einige Kenntnisse über die verschiedenen flüssigkristallinen Strukturen sowie die Theorie der Phasenumwandlung unumgänglich. Deshalb soll an dieser Stelle eine kurze Einführung in diese Thematik erfolgen; weiterführende Hinweise finden sich in der Literatur /15,19,71/.

2.1 Flüssigkristalline Strukturen

Beim Übergang eines Stoffes vom festen in den flüssigen Zustand geht normalerweise sowohl die Orientierungsfernordnung der Moleküle als auch gleichzeitig die positionelle Ordnung der Moleküle im Gitter verloren. Es gibt zwei Substanzklassen, die sich anders verhalten. Die sogenannten plastischen Kristalle verlieren mit zunehmender Temperatur zunächst nur die Orientierung ihrer Moleküle, die flüssigkristallinen Substanzen hingegen zuerst ihre positionelle Ordnung.

Die Flüssigkristalle wiederum können grob in thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle eingeteilt werden. Letztere zeigen Phasenumwandlungen bei der Zugabe eines Lösungsmittels. Für die thermotropen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, werden verschiedene Phasen bei steigender Temperatur gefunden. Ihnen gemeinsam ist eine Vorzugsrichtung für die Ausrichtung ihrer Moleküllängsachsen. (Für die sogenannten dis-

kotischen Flüssigkristalle gelten andere Kriterien; es würde jedoch an dieser Stelle zu weit führen, darauf einzugehen.) In der Abb. 2.1 sind die Strukturen für die drei wichtigsten Phasen skizziert.

Die folgenden Ausführungen gelten für Substanzen, die mit zunehmender Temperatur mehrere flüssigkristalline Phasen zeigen. Ausgehend von einer kristallinen festen Phase geht am Schmelzpunkt des Flüssigkristalls zunächst ein Teil der positionellen Ordnung verloren. Es bildet sich eine sogenannte smektische Phase aus. Als Beispiel ist in Abb. 2.1a die Struktur der smA-Phase abgebildet, wie sie auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gefunden wurde.

Ein Merkmal der smektischen Phasen ist allgemein das Vorkommen von Schichten, innerhalb derer sich die Moleküle mehr oder weniger geordnet befinden. Innerhalb dieser Schichten können sich die Moleküle senkrecht oder geneigt zur Schichtebene ausrichten. Letzteres bezeichnet man als "getiltet". Weiterhin ist es möglich, daß die Moleküle innerhalb der Schichten in einer bestimmten Struktur angeordnet sind. Je größer der Ordnungsgrad innerhalb der Schichten ist, umso geringer ist der Verlust an positioneller Ordnung am Schmelzpunkt. Anders ausgedrückt heißt dies, daß diese Strukturen mit der kristallinen festen Phase noch sehr viel gemein haben; es handelt sich um die smektischen Tieftemperaturphasen (z.B. smH, smG, smF).

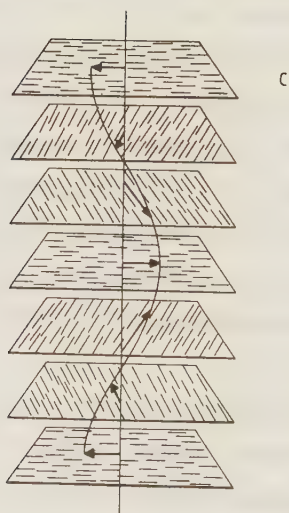


Abb. 2.1 Strukturen der smektisch A (a), nematischen (b) und cholesterischen (c) Phase /19/

Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Grad der Ordnung ab, bis auch die Schichtstruktur der Moleküle aufgehoben wird; es liegt dann eine nematische Phase vor (Abb. 2.1b). Innerhalb dieser Phase ist nur mehr eine Vorzugsrichtung für die Ausrichtung der Moleküle (parallel zur Molekülhauptachse) gegeben. Einige Substanzen weisen statt des nematischen einen anderen Strukturtyp, den cholesterischen, auf (Abb. 2.1c). Diese beiden unterscheiden sich nur dadurch, daß bei den cholesterischen die Vorzugsrichtung entlang einer Raumrichtung gedreht ist. Mit weiter steigender Temperatur geht auch die Orientierungsfernordnung der Moleküle verloren. Ab dem Klärpunkt liegt die Substanz als isotrope Flüssigkeit vor. Auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht gefundene re-entrant Phase soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden; eine genaue Beschreibung der Struktur und des Vorkommens dieser Phase findet sich bei Herrmann /51/.

2.2 Phasenumwandlungen erster und höherer Ordnung

Ehrenfest /72/ schlug eine Klassifizierung von Phasenübergängen vor, die anhand der Ableitungen der Gibbs Energie erfolgt. Für konstanten Druck gelten die folgenden Definitionen:

$$1. \text{ Ordnung: } \Delta G = 0, \quad \left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_p = - \Delta S \neq 0 \quad (2.1)$$

$$2. \text{ Ordnung: } \Delta G = 0, \quad \left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_p = - \Delta S = 0, \\ \left(\frac{\delta^2 \Delta G}{\delta T^2} \right)_p = \frac{\Delta C_p}{T} \neq 0 \quad (2.2)$$

Phasenübergänge erster Ordnung sind also mit diskontinuierlichen Änderungen der Entropie bzw. davon abgeleitet der Enthalpie und des Volumens verbunden. Für Übergänge höherer Ordnung finden sich in den zuletzt genannten Größen keine Sprünge; sie ändern sich kontinuierlich. Diskontinuierlich sind hingegen die Änderungen in der Wärmekapazität (C_p). Ein trikritischer Punkt liegt vor, wenn der Phasenübergang von erster zu höherer Ordnung wechselt.

2.3 Untersuchungsmethoden für Flüssigkristalle

Im folgenden Abschnitt werden physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden für Flüssigkristalle vorgestellt. Häufig handelt es sich hierbei um Anwendungen unter Normaldruck. Hochdruckexperimente sind relativ selten und werden daher gesondert im Kap. 2.3.2 vorgestellt. Auf polarisationsmikroskopische Untersuchungen unter Normaldruck wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da die Messungen unter Normalbedingungen hauptsächlich zur Klassifizierung von Flüssigkristallen herangezogen werden. Auf diese Thematik wird jedoch in dieser Arbeit noch eingegangen (vergl. Kap. 6.3).

2.3.1 Normaldruckexperimente

Besonders häufig angewandte Methoden sind kalorimetrische Untersuchungen, Röntgenbeugungs-Experimente, ESR- und H-NMR/D-NMR-Messungen.

Mit der Kalorimetrie wird das thermische Verhalten der Flüssigkristalle untersucht. Es werden die Temperaturen der verschiedenen Phasenübergänge und die damit verbundenen Enthalpieänderungen bestimmt. Übliche Verfahren sind u.a. die adiabatische Scanning-Kalorimetrie (ASC) /73/ und die Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) /74/. Eine interessante Meßmethode für die Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen ist auch die photoakustische Detektion /75/. Aus Röntgenbeugungs-Experimenten können Aussagen über die Struktur der flüssigkristallinen Phasen gewonnen werden /76/. Besonders interessant sind Untersuchungen an cholesterischen Flüssigkristallen bzw. induzierten cholesterischen und smektischen flüssigkristallinen Phasen /77-79/. Die Strukturaufklärung der sogenannten re-entrant Phasen ist ebenfalls mit dieser Methode möglich /80/.

Über Elektronen-Spin-Resonanz Messungen (ESR) /81-83/ und solche mit der H-NMR-, D-NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Technik /84-86/ ist es möglich, Informationen über die Orientierung der Moleküle in den verschiedenen flüssigkristallinen Phasen (auch von Mischungen) in An- und Abwesenheit von magnetischen und elektrischen Feldern zu gewinnen.

Aussagen über die Ordnung und damit verbunden über die Phasenübergänge können auch mit Hilfe der dielektrischen Relaxation /87,88/ gewonnen werden. Messungen der FIR-Spektren können ebenfalls Informationen über Ordnungsparameter geben /89/, da hiermit Aussagen über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen möglich sind.

Messungen von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Rayleigh-Lichtstreuungstechnik /90/ und der Viskosität anhand von Relaxationsexperimenten /91/ beschreiben das dynamische Verhalten der Flüssigkristalle.

Eine interessante Methode zur Strukturbestimmung ist auch die von Pieranski und Cladis /92/ benutzte Methode der Analyse von Einkristallen in einem divergenten Lichtstrahl.

Untersuchungen zur Grenzflächenspannung von Flüssigkristallen an der Grenzschicht nematische Phase - isotrope Flüssigkeit wurden mit Hilfe der Kapillarwellenspektroskopie an MBBA /93/ und über Messungen mit der Wilhelmy-Methode an zwei Homologen der Cyanobiphenyle (5CB, 8CB) /94/ durchgeführt.

2.3.2 Hochdruckexperimente

Einige Methoden eignen sich besonders gut für Untersuchungen unter Hochdruck. Dazu gehören die kalorimetrischen Meßmethoden wie DTA und DSC sowie die Röntgen-Strukturanalyse

und die mikroskopische Analyse der auftretenden Phasen mit der Hochdruckdiamantzange /95-97/. Neuere Arbeiten über diese Methoden finden sich bei Shashidhar et al. /98/, Herrmann et al. /99/ und Schneider et al. /100/.

Neben den Messungen mit der Diamant-Hochdruckzange gibt es noch weitere optische Methoden, durch die Aussagen über flüssigkristalline Phasen möglich werden. Pollmann et al. /101,102/ untersuchen hauptsächlich die Änderungen der Verdrillung von cholesterischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Cladis /103/ und Prasad et al. /104/ verwenden eine ähnliche Methode, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wird, um über eine mikroskopische Analyse Aussagen zum p-T-Phasenverhalten von Flüssigkristallen gewinnen zu können.

Abschließend sei noch die Arbeit von Dörrer et al. erwähnt /105/, die mit der Rotationsfeld-Methode die Viskosität nematischer Flüssigkristalle unter hohen Drücken messen.

Mit einer Diamant-Hochdruckzange ist es möglich, wie schon erwähnt, polarisationsmikroskopische Untersuchungen auch unter Höchstdrücken durchzuführen. Diese Meßmethode ist jedoch bezüglich der Druckbestimmung im Bereich unterhalb von 500 - 1000 MPa sehr ungenau /106/. Deshalb ergab sich für die vorliegende Arbeit die Aufgabe, eine Hochdruckapparatur aufzubauen, mit der für den Druckbereich bis etwa 700 MPa genauere Untersuchungen möglich sind.

3. Polarisiertes Licht

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit sollten mit linear polarisiertem Licht durchgeführt werden, da für diesen Fall die in der Literatur beschriebenen Texturen /107-109/ zur Charakterisierung der auftretenden Phasen herangezogen werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden Saphire als optisch durchlässiges, auch gegen Höchstdruck stabiles Material im Strahlengang der Apparatur verwendet. Da jedoch Saphire mit genau parallel zur optischen Achse verlaufender C-Achse nicht erhältlich waren, mußte ein teilweiser Verlust an streng linear polarisiertem Licht berücksichtigt werden. Deshalb soll im folgenden der Einfluß von Kristallstrukturen am Beispiel des Saphirs auf polarisiertes Licht diskutiert werden. Eine weiterführende Behandlung auch anderer sogenannter zweiachsiger Kristalle findet sich in der Literatur /110-112/. Die Bedeutung der folgenden, kurzen Darstellung für die vorliegende Arbeit wird in Kap. 3.2.5 zusammengefaßt.

3.1 Allgemeines

Normales "weißes" Licht besteht aus Strahlen verschiedener Frequenz, deren Wellen entlang der Achse ihrer Ausbreitung in alle Raumrichtungen schwingen. Durch den Einsatz von Polarisatoren, die heute meist aus gestreckten Folien langkettiger Moleküle bestehen, bleibt nur die Komponente übrig, die in der vom Polarisationsfilter vorgegebenen Richtung schwingt. Dies

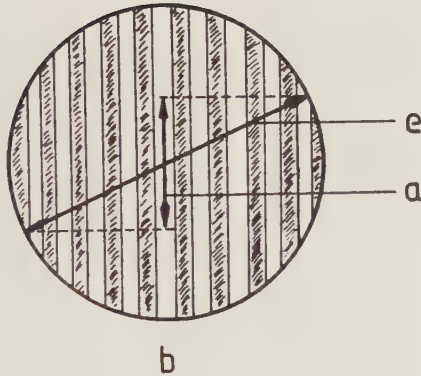
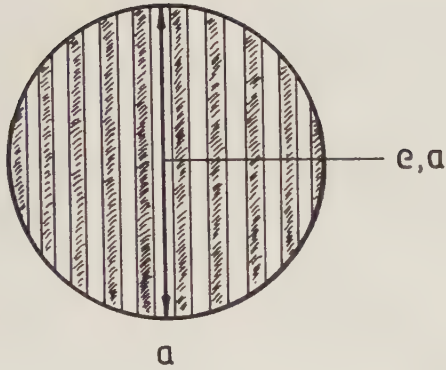


Abb. 3.1 Wirkung eines Polarisationsfilters auf unpolarisiertes Licht (e: einfallender Lichtstrahl; a: ausfallender Lichtstrahl)

a: einfallendes Licht (e) schwingt in Richtung des Polarisators ($e = a$)

b: einfallendes Licht (e) schwingt in beliebiger Richtung ($e \neq a$)

wird in Abb. 3.1 veranschaulicht. Wellen, die in Richtung des Polarisationsfilters schwingen, können ungehindert passieren, solche, die senkrecht schwingen, werden ausgelöscht. Falls dieses streng linear polarisierte Licht auf einen weiteren, um 90° zum ersten gedrehten Polarisationsfilter trifft, dem sogenannten Analysator, entsteht hinter diesem ein Dunkelfeld.

3.2 Doppelbrechung

Aufgrund der statistischen Verteilung der Atome in vielen Stoffen, wie Gasen, Flüssigkeiten und einigen amorphen Feststoffen (z.B. Gläsern), verlangsamt sich zwar das Licht, das durch ein bestimmtes Material geschickt wird, im Vergleich zum Vakuum, aber die Ausbreitungsgeschwindigkeit in alle Raumrichtungen ist gleich; d.h. diese Substanzen sind isotrop. Für Substanzen, die in einem Gitter kristallisieren, gilt das nur für den kubischen Gittertyp, der z.B. beim NaCl-Kristall auftritt. Die Vektorspitzen der sich im Kristall ausbreitenden Lichtstrahlen bilden hier eine Kugel. Dieser Fall, sowie Kristallgittertypen, die optisch anisotrop sind, werden in Abb. 3.2 gegenübergestellt.

Im weiteren soll nur der Fall des einachsigen, hexagonalen Kristalls behandelt werden, da die in dieser Arbeit verwendeten Saphire diesen Typus aufweisen.

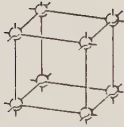
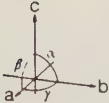
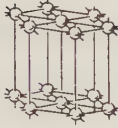
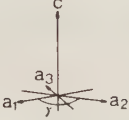
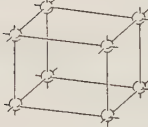
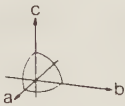
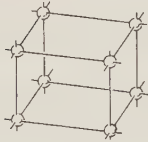
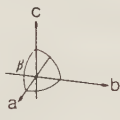
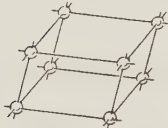
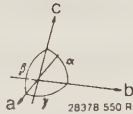
		Kubisch: $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Isotrop
		Hexagonal: $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Einachsrig
		Rhomboedrisch: $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$	
		Tetragonal: $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
		Rhombisch: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Zweiachsrig
		Monoklin: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta \neq 90^\circ$	
		Triklin: $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Abb. 3.2 Überblick über Kristallstrukturen isotroper, einachsiger und zweiachsiger Kristalle /113/

3.2.1 Einachsige Kristalle

Zu den einachsigen Kristallen gehören u.a. der Kalkspat, der in der Polarisationsoptik schon seit langem Bedeutung hat, der Turmalin, Edelsteine wie Smaragd, Rubin und Saphir sowie außerdem der Quarz. Für diese Stoffe ist die Doppelbrechung charakteristisch, d.h. ein sie durchdringender Lichtstrahl wird in zwei Teilstrahlen zerlegt. Einer dieser Strahlen durchdringt das Medium geradlinig, wenn er senkrecht auf die Oberfläche fällt, der andere wird parallel versetzt. Den ersten Strahl bezeichnet man als ordentlichen, den zweiten als außerordentlichen.

Für diese beiden Strahlen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit in alle Raumrichtungen nun nicht mehr gleich. Es gibt für einachsige Kristalle nur eine, für zweiachsige zwei ausgezeichnete Richtungen, in denen die Ausbreitungsgeschwindigkeit für beide Strahlen identisch ist; sie entsprechen den kristallographischen Achsen. Man unterscheidet bei den einachsigen Kristallen anhand der Ausbreitungsgeschwindigkeit von ordentlichem und außerordentlichem Strahl zwei Fälle; die einen heißen positiv, die anderen negativ einachsige Kristalle. Für beide gilt, daß die Spitze des Ausbreitungsvektors des ordentlichen Strahls wie im Fall des isotropen Mediums auf einer Kugel liegt. Die des außerordentlichen hingegen entspricht einem Rotationsellipsoid. Bei positiv einachsigen Kristallen umschließt die Kugelfläche das Rotationsellipsoid. Dies ist in Abb. 3.3a dargestellt. Für negativ einachsige Kri-

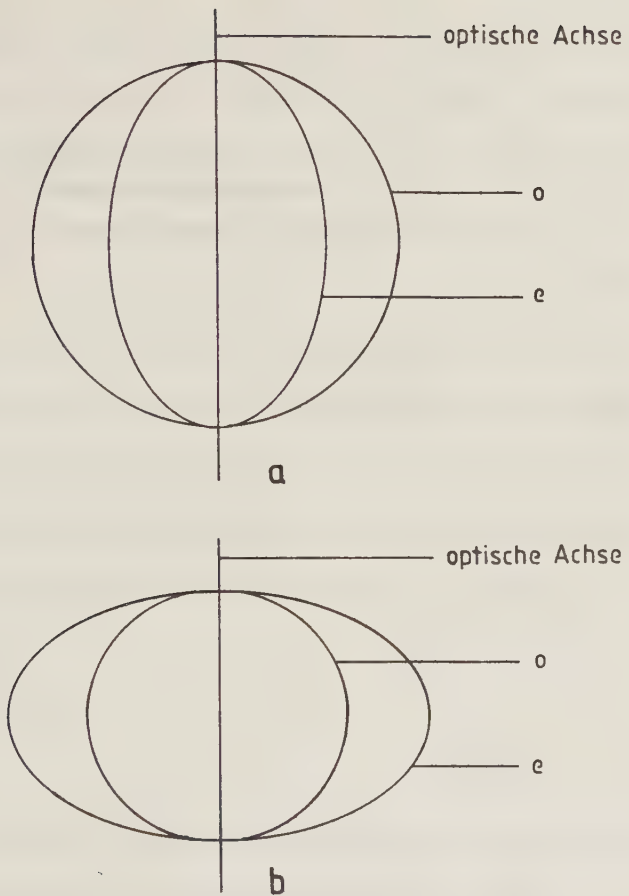


Abb. 3.3 Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlichen (o) und des außerordentlichen (e) Strahls /110/ für:
a: optisch positive einachsige Kristalle
b: optisch negative einachsige Kristalle

stalle (vergl. Abb. 3.3b) verhält es sich hingegen umgekehrt. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, daß entlang der optischen Achse (in y-Richtung), beide Strahlen die gleiche Geschwindigkeit haben. Zu den negativ einachsigen Kristallen gehören neben Kalkspat, Turmalin, Smaragd und Rubin auch der hier zu behandelnde Saphir. Einachsig positiv ist z.B. der Quarz.

Die durch die Doppelbrechung entstehenden ordentlichen und außerordentlichen Strahlen unterscheiden sich auch durch ihre Polarisationsrichtung; sie schwingen genau senkrecht zueinander. D.h. ein hinter dem anisotropen Medium in den Strahlengang eingebrachter Polarisationsfilter löscht bei einer Drehung um jeweils 45° abwechselnd das ordentliche oder das außerordentliche Bild.

3.2.2 Indikatrix

Die Darstellung der Lichtgeschwindigkeit in einem Kristall als zweischaliges Bild einer Kugel und eines Rotationsellipsoides, wie es bisher dargestellt wurde, ist sehr anschaulich. Statt der Lichtgeschwindigkeit kann in ähnlicher Form auch der Brechungsindex aufgetragen werden, da dieser nach Gleichung (3.1) umgekehrt proportional zur Lichtgeschwindigkeit im Medium ist.

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (3.1)$$

mit:

n : Brechungsindex

c : Lichtgeschwindigkeit

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Falls neben den Ausbreitungsgeschwindigkeiten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls gleichzeitig die Schwingungsrichtung beider Strahlen gezeigt werden soll, wird diese Darstellung jedoch sehr schnell unübersichtlich. Da die Schwingungsrichtungen in der Kristalloptik eine wichtige Rolle spielen, ist ein gemeinsames Bild für die Ausbreitungsrichtung, Schwingungsrichtung und die Größe der Brechungsindizes notwendig. Diesen Zusammenhang liefert die Indikatrix (Abb. 3.4). Die Indikatrix, auch Indexellipsoid genannt, hat ihren Namen vom Brechungsindex "n".

Die Brechungsindizes des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls werden in Schwingungsrichtung der beiden Strahlen in einem beliebigen Maßstab aufgetragen. Häufig wird die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum als Einheit gewählt. Damit wird die Brechzahl einfach gleich der reziproken Normalengeschwindigkeit. Die für alle möglichen Ausbreitungsrichtungen erhaltenen Endpunkte ergeben so miteinander verbunden die Indikatrix. In der Abb. 3.4 ist neben den Beispielen für einen positiv (Abb. 3.4a) und einen negativ (Abb. 3.4b) einachsigen Kristall auch skizziert, wie die Schwingungsrichtungen und Bre-

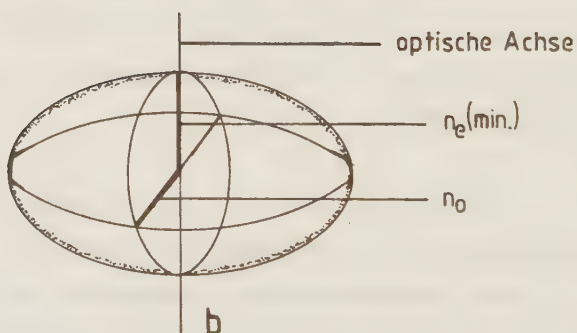
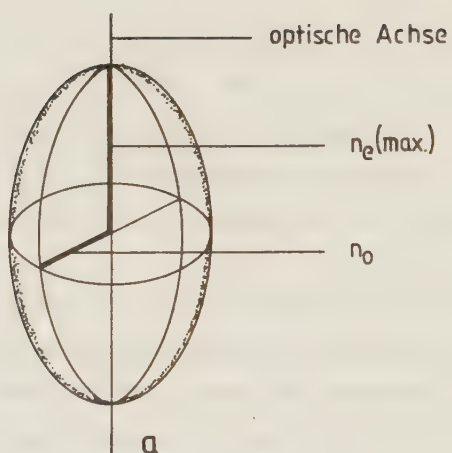


Abb. 3.4 Indikatrix (nach /113/) eines
a: optisch positiven einachsigen Kristalls
b: optisch negativen einachsigen Kristalls

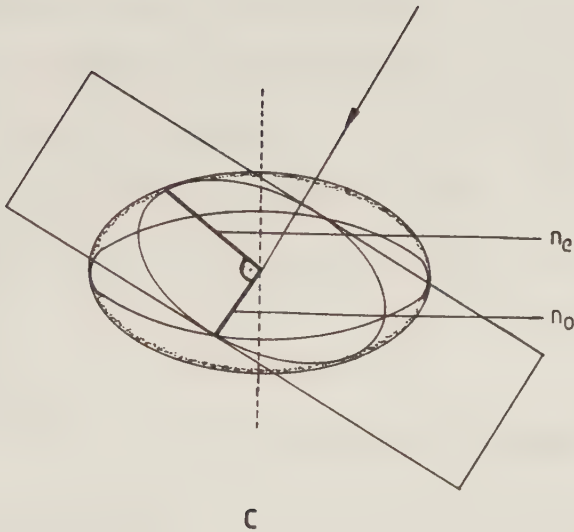


Abb. 3.4c Ermittlung der Schwingungsrichtung und der Brechungsindizes n_o und n_e aus der Indikatrix für eine beliebige Schnittebene des Kristalls (Erklärungen: vergl. Text)

chungsindizes für den ordentlichen (n_o) und außerordentlichen (n_e) Strahl bei einem in einem beliebigen Winkel auftreffenden Lichtstrahl durch die Indikatrix erhalten werden können (Abb. 3.4c).

Senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes wird ein Schnitt durch den Mittelpunkt der Indikatrix gelegt. Da die Indikatrix ein Rotationsellipsoid ist, ergibt dieser Schnitt eine Ellipse. Die beiden Halbachsen der Ellipse zeigen die Schwingungsrichtung (Richtung der Halbachsen) und die gesuchten Brechungsindizes (Länge der Halbachsen) auf. Für Strahlen, die parallel zur optischen Achse auftreffen, ist die Schnittfigur ein Kreis. Es gibt hierfür also keine bevorzugte Schwingungsrichtung; der Kristall ist entlang dieser Achse scheinbar isotrop.

3.2.3 Spannungs-Doppelbrechung

Bisher wurden nur bestimmte anisotrope Kristalle erwähnt, die Doppelbrechung aufweisen. Unter gewissen Umständen können jedoch auch optisch isotrope Medien doppelbrechend werden. Wirkt nämlich auf eine optisch isotrope Substanz ein einseitiger Zug oder Druck, so wird der Abstand der Moleküle in Druck- bzw. Zugrichtung verändert. Diese Ausrichtung bewirkt, daß sich das Material anisotrop verhält und Doppelbrechung auftritt. Gläser, die z.B. rasch abgekühlt werden, in einer strammen Fassung sitzen, unter ungleichmäßigem Druck stehen oder Metalleinlagerungen enthalten, zeigen diesen Effekt der Spannungs-Doppelbrechung besonders stark.

3.2.4 Farbigkeit

Wenn polarisiertes Licht durch ein scheinbar isotropes Medium geschickt wird, so verringert sich die Wellenlänge und damit auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die Frequenz hingegen ändert sich nicht ($v = \text{const.}$); damit bleibt der Farbeindruck des Lichtes erhalten. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit c , die Wellenlänge λ und die Frequenz v gilt folgende Beziehung:

$$c = \lambda \cdot v \qquad v = \text{const.} \quad (3.2)$$

Wird jedoch ein vom Polarisator kommender Lichtstrahl im Medium in zwei senkrecht zueinander stehende Strahlen mit den Schwingungsrichtungen α und β aufgespalten, so haben diese beiden Strahlen zwar die gleiche Intensität und Frequenz, aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes (bzw. Ausbreitungsgeschwindigkeiten) entsteht jedoch eine Verzögerung. Der unterschiedliche Zeitpunkt des Austritts aus dem Objekt wird Gangunterschied oder Verzögerung Γ genannt. Der Gangunterschied ist sowohl von der Dicke d des durchstrahlten Mediums als auch von den Brechungsindizes (bzw. Ausbreitungsgeschwindigkeiten) abhängig:

$$\Gamma = d \cdot \Delta n \qquad (3.3)$$

Nachdem beide Strahlen das Medium verlassen haben, schwingen sie unter Beibehaltung des Gangunterschiedes senkrecht zueinander weiter. Da die Schwingungen nicht in der gleichen Ebene erfolgen, ist Interferenz also Addition bzw. Subtraktion der beiden Wellen mit den damit verbundenen optischen Erscheinungen nicht möglich. Dies wird erst dadurch erreicht, daß ein weiterer Polarisationsfilter, der Analysator, in den Strahlengang gebracht wird. Durch ihn werden die beiden phasenverschobenen Wellen in die Richtung des Analysators umgelenkt, für die optische Durchlässigkeit besteht. Dabei können jeweils die in diese Richtung weisenden vektoriellen Anteile wirksam werden (vergl. auch Abb. 3.1). Nun erfolgt Interferenz der beiden neu entstandenen Wellen.

Entsprechend dem erzielten Gangunterschied werden aufgrund der Interferenz Wellen unterschiedlicher Länge ausgelöscht, so daß deren Komplementärfarben für den Beobachter sichtbar werden. Da die Gangunterschiede auch abhängig von der Dicke des durchstrahlten Mediums sind, kann dies besonders eindrucksvoll mit Hilfe der Durchstrahlung eines Quarzkeils gezeigt werden. Hier werden verschiedene Farben infolge der unterschiedlichen Dicke des Keils an bestimmten Stellen des Kristalls ausgelöscht, wobei an den gleichen Stellen Licht anderer Wellenlänge mit verminderter oder voller Intensität zu finden ist.

3.2.5 Schlußfolgerungen

Aus diesen Ausführungen kann gefolgert werden, daß linear polarisiertes Licht, das parallel zur kristallographischen Achse durch einen einachsigen, anisotropen Kristall (z.B. Saphir) fällt, unverändert bleibt. Falls jedoch das einfallende Licht in einem Winkel zur C-Achse auftrifft, spaltet es in zwei Strahlen, den ordentlichen und den außerordentlichen. Diese schwingen nun senkrecht zueinander. Durch einen zweiten Polarisationsfilter, der gekreuzt zu dem ersten angeordnet ist, kann das Licht in diesem Fall nicht vollständig gelöscht werden. (vergl. auch Abb. 3.1). Dies äußert sich in einem veränderten Hell-Dunkel-Effekt während der Drehung eines Kristalls zwischen gekreuzten Polarisatoren um die senkrecht zu den Schnittflächen des Saphirs stehende Achse. Nach jeweils einer 90° -Drehung des Kristalls wird die maximale Auslöschung erzielt.

Gleichzeitig kann bei geeigneter Schichtdicke (sehr dünne Plättchen zeigen meist keine Effekte) aufgrund der auftretenden Interferenzen eine veränderte Farbe des Lichtes festgestellt werden. D.h. wenn Licht durch einen anisotropen Stoff (z.B. einen Flüssigkristall) fällt, der sich zwischen isotropen Medien (z.B. Glas) befindet, führt dies zu einer Farberscheinung, die allein infolge der Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz entsteht. Falls das optisch isotrope Medium durch ein anisotropes ersetzt wird, kann dies, wenn das polarisierte Licht nicht genau parallel zur kristallographi-

schen Achse einfällt, zu völlig anderen Farben führen, die durch die Interferenz des - ungewollt anisotropen - Mediums hervorgerufen werden. Für die optischen Eigenschaften (Doppelbrechung) der Flüssigkristalle sei auf einen Artikel von Stegemeyer /114/ verwiesen.

Falls der Lichteinfall nicht genau parallel zur C-Achse einer anisotropen Substanz (z.B. des als Hochdruckfenster dienenden Saphirs) erfolgt, treten nur geringe Unterschiede der Hell-Dunkel-Färbung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern und eine geänderte Farberscheinung des Lichtes auf. Dieser Effekt kann durch Fehler in der Kristallstruktur noch verstärkt werden. In diesem Fall wird einfallendes Licht auf dem Weg durch das Medium mehrfach gebrochen, wodurch weitere Interferenzen möglich werden. Da sich das Licht an jeder Schichtgrenze wiederum in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufspaltet, werden die Schwingungsrichtungen der Strahlen nach und nach in alle Raumrichtungen gelenkt. Dies bedeutet, daß im Extremfall eines stark mit Fehlern durchsetzten Kristalls kein Unterschied zwischen maximaler Helligkeit und Dunkelheit zu erkennen ist. Dies gilt sowohl für einen zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern gedrehten Kristall als auch umgekehrt für einen Kristall, der nicht aus seiner Position gebracht wird, bei dem jedoch bei festgehaltenem Polarisator der Analysator gedreht wird. Für den Analysator ist es nicht mehr möglich, diese Schwingungen in zum Polarisator gekreuzter Stellung auszulöschen, da die Schwingungen durch den Kristall in (fast) alle Raumrichtungen gelenkt werden.

3.3 Konoskopie

Die Konoskopie ist eine optische Methode, die ebenfalls mit Polarisationsfiltern arbeitet. Es wird jedoch kein vergrößertes Bild eines Objektes sondern eine Interferenzfigur beobachtet. Aufgrund der Veränderung der beobachteten Interferenzfigur sind Aussagen über die Anzahl der kristallographischen Achsen, den Achsenwinkel und den optischen Charakter eines Kristalls möglich.

Der wichtigste Unterschied zu anderen optischen Methoden ist, daß hier nicht parallel einfallendes Licht sondern konvergentes Licht zur Untersuchung herangezogen wird, d.h. der Kristall wird mit Strahlen durchsetzt, die aus den unterschiedlichsten Richtungen kommen. Unter der Verwendung von gekreuzten Polarisationsfiltern entsteht bei der Untersuchung eines senkrecht zur C-Achse geschnittenen einachsigen Kristalls eine Interferenzfigur, die in keiner Weise an die Form bzw. die Farbe des analysierten Materials erinnert. Es entsteht ein dunkles Kreuz, das von Ringen unterschiedlicher Farbe umgeben ist (vergl. Abb.3.5). Abweichungen von diesem Bild erlauben es, u.a. Aussagen über die Lage der kristallographischen Achse zu treffen.



Abb. 3.5 Interferenzbild eines einachsigen Kristalls aus
einer konoskopischen Untersuchung /111/

4. Aufbau der Apparatur

4.1 Überblick

Die Apparatur (Abb.4.1) besteht aus einem Autoklaven /L1/, dessen Stirnseiten durch zwei Saphirfenster verschlossen werden. Durch eine dritte Bohrung im Autoklavenmantel gelangt das druckübertragende Medium (Silikonöl; Wacker AS 50, /L2/) über eine Hochdruckkapillare in den Innenraum des Autoklaven. Dort befindet sich die optische Hochdruckzelle, die ihrerseits die zu untersuchende Substanz enthält.

Der Autoklav ist von einem Heiz- bzw. Kühlmantel umgeben, welcher von außen zur Isolierung mit einer Schicht aus Keramikvlies umschlossen ist. Er ist in einer optischen Bank auf einem xy-Tisch /L3/ montiert, welcher in zwei Richtungen (horizontal und vertikal) verschoben werden kann. Hierdurch ist es möglich, die Zelle, die sich im Innern des Autoklaven befindet, jeweils optimal im Strahlengang der optischen Bank zu justieren.

Gemessen wird die Intensitätsänderung des in das Mikroskop (Wild 420, /L4/) einfallenden Lichtes. Dieses Signal wird von einem Digitalmultimeter (Keithley 195A, /L5/) digitalisiert und zur Verarbeitung an einen Rechner (HP 150, /L6/) weitergeleitet und abgespeichert. Die Auswertung erfolgt offline an einem größeren Computer (HP 9000-320).

4.2 Autoklav

Der Autoklav besteht aus gehärtetem Werkzeugstahl (Werkstoffnummer: 1.27 09; Kurzbezeichnung: X3 Ni Co Mo Ti 18 95). Er ist 125 mm lang und hat einen Außendurchmesser von 70 mm. Eine Bohrung mit verschiedenen Radien führt von einer Stirnseite zur anderen (vgl. Abb. 4.2). Die äußeren Bereiche dieser Bohrung (2) und ein Teil im Zentrum des Autoklaven (9) sind mit Gewinden versehen. In die Abschnitte ohne Gewinde werden die optische Hochdruckzelle (9) und ein Fensterpaar (3-8) eingesetzt. Die Zelle wird mit Hilfe einer übergestülpten, durchbohrten Kappe im Innern des Autoklaven fest verschraubt. Ebenfalls durchbohrte Schrauben an jeder Stirnseite (2) sorgen für den notwendigen Halt der Fenster.

Somit ist es aufgrund der Konstruktion des Autoklaven für jeden Ein- und Ausbau der Zelle notwendig, das in Abb. 4.2 oben gezeichnete Fenster herauszudrücken.

Eine weitere Bohrung in Höhe der optischen Zelle senkrecht durch den Autoklavenmantel (10) stellt über eine 1/4-Zoll Kapillare /L7/ die Verbindung mit dem druckerzeugenden Teil der Apparatur her. Ein auf diese Kapillare aufgesetztes T-Verbindungsstück /L7/ ermöglicht es außerdem, gleichzeitig ein Chromel-Alumel-Thermoelement /L8/ zur Temperaturmessung direkt vor der optischen Hochdruckzelle einzusetzen.

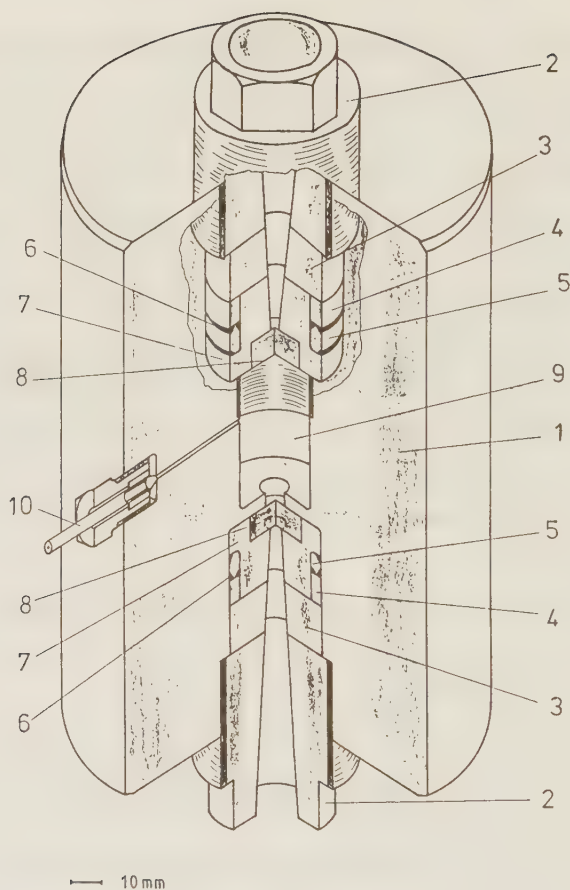


Abb. 4.2 optischer Hochdruckautoklav

- | | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 1 : 90°-Schnitt | 7 : Bridgman-Halterung für Saphir |
| 2 : durchbohrte Schraube | 8 : Saphir |
| 3, 4 : Druckringe | 9 : Zellenraum mit Gewinde |
| 5 : Teflon-Dichtung | 10 : Zuleitung für Hochdruck |
| 6 : Delta-Ring | |

4.2.1 Hochdruckfenster

Zu Beginn des Aufbaus stand eine von Herrmann /115/ entwickelte relativ einfache Fensterkonstruktion zur Verfügung (vergl. Abb. 4.3). Sie bestand im wesentlichen aus einem synthetischen Saphir /L9/, dessen C-Achse parallel zur optischen Achse verlief, um die Polarisation des durch dieses Fenster einfallenden Lichtes zu erhalten. Der Saphir hatte einen Durchmesser von 20 und eine Höhe von 15 mm. Als Dichtung diente eine ihn umgebende Teflonpackung, die aus einem 1 mm dicken Teflonring sowie zwei ebenfalls 1 mm dicken Ringen aus gehärtetem Werkzeugstahl bestand.

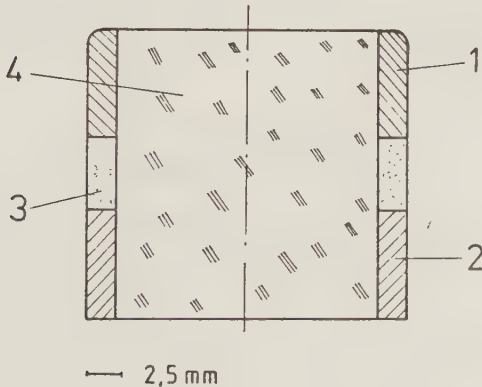


Abb. 4.3 Hochdruckfenster ("einfache" Konstruktion)

- 1,2 : Druckringe
- 3 : Teflon-Ring
- 4 : Saphir

Dieser Aufbau erwies sich als wenig günstig, da der auf die Stahlringe übertragene Druck unter höherer Belastung dazu führte, daß das Teflon zur Seite spreitete und die Saphire senkrecht zur optischen Achse spaltete. Eine Verringerung des Durchmessers der Saphire zu Gunsten der sie umgebenden Packung (Durchmesser des Saphirs: 16 mm) führte zu keinem anderen Ergebnis; die Fenster hielten erhöhtem Druck nicht stand.

Um die Spaltung des Saphirs zu verhindern, wurde dieser daraufhin in einen Mantel aus Messing eingefast und mit einem Deckel aus VA-Stahl verschraubt. Sowohl Mantel als auch Deckel waren mit einer Bohrung versehen. Die Dichtung innerhalb des Fensters bestand aus einer Goldfolie; zum Autoklaven hin wurde das Fenster durch eine ähnliche Teflon-Packung wie oben beschrieben gedichtet.

Der Vorteil dieser Dichtung bestand darin, daß die verwendeten Saphire wesentlich kleiner gewählt werden konnten (Durchmesser 12 mm; Dicke 8 mm mit Konus) und gleichzeitig gegen eine Spaltung parallel zu den Planflächen geschützt waren (Abb. 4.4). Als Nachteil erwies sich die Goldfolie, die unter Druck aushärtete und daher nicht mehr dichtete. Außerdem mußten die Fensterdichtungen, genau wie bei der oben beschriebenen Konstruktion, sehr fest angezogen werden, um einen entsprechend hohen Gegendruck ausgleichen zu können. Da auch in diesem Fall ein Fenster für den Ausbau der Zelle entfernt werden mußte, ergaben sich häufig technische Probleme sowohl mit der Dichtigkeit als auch beim Herausdrücken und erneuten Hereindrehen der Fenster.

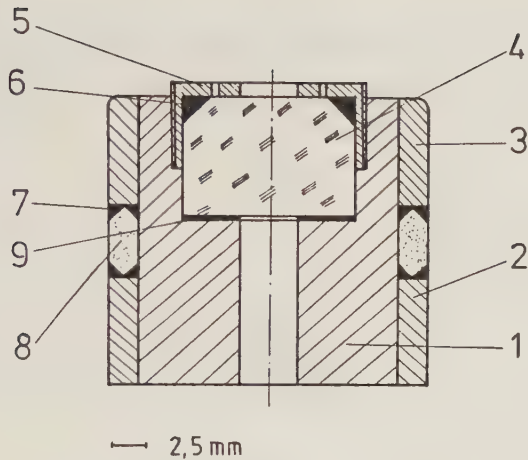


Abb. 4.4 Hochdruckfenster (verschraubbarer Saphir)

- | | | | |
|-----|---------------------|---|-------------------|
| 1 | : durchbohrter Mes- | 6 | : Halterung |
| | singzylinder | 7 | : Delta-Ring |
| 2,3 | : Druckringe | 8 | : Teflon-Dichtung |
| 4 | : Saphir | 9 | : Dichtung (Gold- |
| 5 | : verschraubbare | | folie) |
| | Kappe (VA-Stahl) | | |

Die aushärtende Goldfolie hätte durch Teflonfolie ersetzt werden können, was jedoch den Meßbereich von vornherein auf Temperaturen unterhalb von ca. 490 K eingeschränkt hätte. Außerdem konnte nicht ausgeschlossen werden, daß das Teflon den für die Messung wichtigen lichtdurchlässigen Teil der Fenster verdunkelt hätte. Die deshalb bevorzugte Lösung bestand darin, die Fenster mit einem Zwei-Komponenten-Kleber (Eccobond, /L10/), der bis etwa 670 K unter Normaldruck stabil ist, zu kleben; damit entfiel die Verschraubung der Sapphire.

Der Kleber hat den Vorteil, daß er bei unterschiedlichen Temperaturen und Heizzeiten verschieden stark aushärtet und so, bei geeigneter Wahl der Bedingungen, für eine optimale Verbindung von Metall und Saphir sorgen kann. Des weiteren wurde die Halterung der Saphire in Form eines selbstdichten Bridgman-Stempels aus gehärtetem Werkzeugstahl konstruiert (vergl. Abb. 4.5). Damit haben die Fensterfassungen und der Autoklav unter den gleichen Bedingungen dieselben Ausdehnungskoeffizienten, wodurch Spannungen zwischen den Materialien vermieden werden.

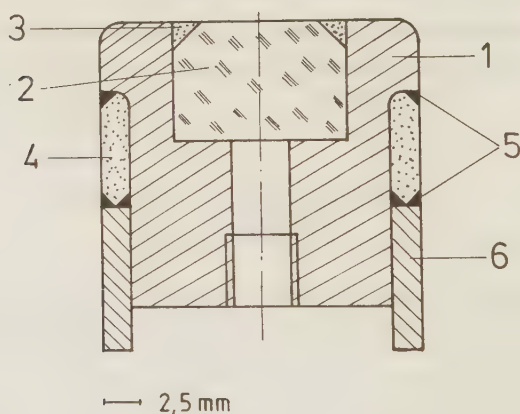


Abb. 4.5 Hochdruckfenster (Prinzip des Bridgman-Stempels)

1 : Halterung aus gehärtetem Werkzeugstahl	3 : Zwei-Komponenten-Kleber (Eccobond)
2 : Saphir	4 : Teflon-Dichtung
	5 : Delta-Ringe
	6 : Druckringe

Bei der Konstruktion der Fensterhalterungen mußte darauf geachtet werden, daß ein genügend großer Radius in den Ecken eingearbeitet wurde, da diese ansonsten aufgrund der auftretenden Drücke zerbarsten (siehe Abb. 4.6).



Abb. 4.6 Vergleich eines verwendeten unbeschädigten Fensters mit einem zerborstenen Fenster (zu geringer eingearbeiteter Radius)

Im Laufe von mehreren Monaten wurden bei ständiger Be- und Entlastung der Fenster mit Temperaturen bis etwa 490 K und Drücken bis 550 MPa (1 MPa = 10bar) zwei Saphire trüb und risig. Ein Fenster zersprang bei einem Druck von ungefähr 550 MPa. Es konnte nachträglich nicht mehr festgestellt werden, ob zuerst der Saphir und anschließend der Stempel brüchig wur-

de, oder ob erst die Halterung aufgrund eines zu geringen Radius brach und der Saphir dadurch in Mitleidenschaft gezogen wurde.

Es wäre vorstellbar, daß allein die ständige Belastung der Saphire zu Ermüdungen und Ausfallerscheinungen des Materials führte. Dies ist möglich, da optisch Fehler in der Kristallstruktur der Saphire festgestellt werden konnten (vergl. auch Kap 6.3). Andererseits ist es auch denkbar, daß die Form der bisher verwendeten Saphire an den scharfen Kanten des eingearbeiteten Konus auf Dauer zu Spannungen im Material und damit zu Rissen führte; auch die fehlenden Radien in den Bridgman-Stempeln hatten zur Folge, daß die Halterungen an diesen Stellen zerrissen wurden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch bei einer sehr geringen Eintrübung des Saphirs immer gleichzeitig Risse beobachtet wurden, die sich häufig im Zentrum der Kristalle befanden. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit dieser Hypothese wird durch eine Beobachtung an Saphiren gegeben, die bisher in einer für Messungen bis 200 MPa ausgelegten Apparatur Verwendung finden (I. Swaid /116,117/). Diese Saphire besitzen einen wesentlich kleineren Konus als die in dieser Arbeit verwendeten Exemplare. Sie konnten nur im Rahmen weniger Messungen eingesetzt werden, wobei sie unter ständig gesteigertem Druck schließlich bei 450 MPa gleichzeitig rissen.

Die Form des Konus und eventuell vorhandene Ecken scheinen damit zumindest nicht unerheblich zu sein. Allerdings läßt sich nicht ausschließen, daß die beobachteten Effekte auch andere Ursachen haben könnten.

Die Saphire sind in den Bridgman-Stempel aus gehärtetem Werkzeugstahl eingeklebt. Damit sind drei Materialien mit unterschiedlichen Druck- bzw. Wärmeausdehnungskoeffizienten in engem Kontakt. Im Idealfall wäre eine Stahlsorte zu verwenden, deren Ausdehnungskoeffizient gleich dem von Saphir ist; dann müßte es relativ einfach sein, beide Materialien gegeneinander abzudichten. Da ein solcher Stahl nicht existiert (vgl. Tab. 4.1), muß der Klebstoff die Unterschiede ausgleichen. Prinzipiell sollte dies, aus dem schon erwähnten Grund der unterschiedlichen Festigkeit durch verschiedene Bedingungen für das Härten, möglich sein. In der Praxis wird es jedoch schwierig sein, diese Bedingungen genau festzulegen und einzuhalten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die bisher entwickelten Fenster für Messungen bis mindestens 550 MPa tauglich sind. Bei allzu starker Be- und Entlastung können jedoch bisweilen Defekte auftreten.

Tabelle 4.1 : Wärmeausdehnungskoeffizienten

1. Werkzeugstahl (Werkstoff-Nr.: 1.27 09; Kurzbezeichnung: X3 Ni Co Mo Ti 18 95, /118/)				
T/K	293 - 373	373 - 473	473 - 573	573 - 673
$\frac{k}{10^{-6} \text{ m/m}\cdot\text{K}}$	10,3	11,0	11,2	11,5

2. Saphir (/119/)		
	Fläche senkrecht zur C-Achse	Fläche parallel zur C-Achse
$\frac{k}{10^{-6} \text{ m/m}\cdot\text{K}}$	5,4	6,2

4.2.2 Hochdruckmeßzellen

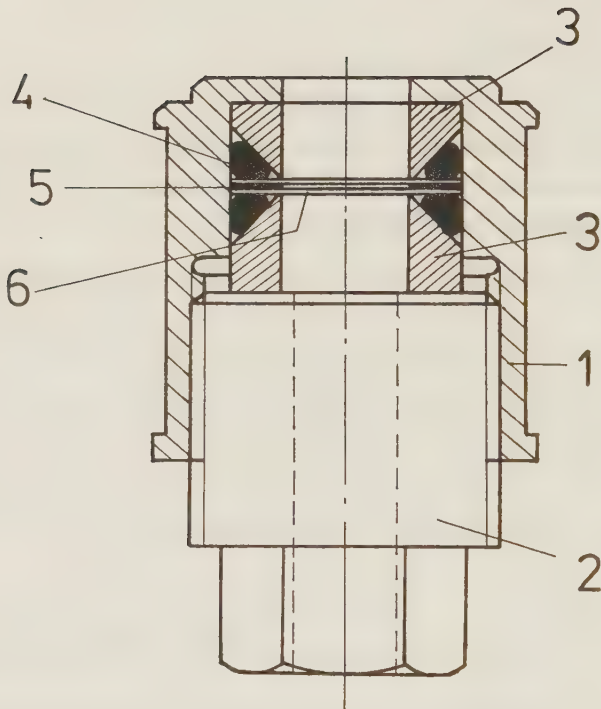
An die zu konstruierende optische Hochdruckmeßzelle wurden folgende Anforderungen gestellt:

1. durchlässig für Licht der verwendeten Wellenlänge,
2. polarisiertes Licht wird nach Möglichkeit nicht verändert,
3. dicht gegen Silikonöl auch unter hohen Drücken,
4. möglichst hysteresefreie Druckübertragung auf die in der Zelle eingeschlossene Meßsubstanz,

5. konstante Schichtdicke der Substanz von etwa $1/10$ mm für Texturuntersuchungen,
6. resistent gegen die zu untersuchenden Flüssigkristalle.

Eine von Herrmann vorgeschlagene Meßzelle /115/ erfüllte die Punkte 1, 2 sowie 5. Bei Verwendung von Glasplättchen mit einer Stärke von ungefähr $1/10$ mm, es handelte sich hierbei um rund ausgebohrte Deckgläser, ließ sich eine wenigstens annähernd hysteresefreie Druckübertragung erzielen. Dies ergab sich durch Vergleiche eigener p-T-Daten aus Testmessungen an EBBA (4-Ethoxybenzyliden-4-n-butylanilin) mit Werten, die Spratte /120,121/ anhand von DTA-Untersuchungen gewonnen hatte, und Daten von Feyz und Kuss /122/ anhand optischer Hochdruckuntersuchungen.

Bei der von Herrmann vorgeschlagenen Zelle (vergl. Abb. 4.7) handelte es sich ursprünglich um einen Hohlzylinder (1) aus VA-Stahl 1.45 71 (Kurzbezeichnung: X10 Cr Ni Mo Ti 18 10) mit einer durchbohrten Auflagefläche für die Glasplättchen, zwischen denen sich die zu untersuchende Substanz befindet. Geschlossen wird der Zylinder über eine durchbohrte Schraube mit einem Feingewinde (2). Die Zelle hat einen äußeren Durchmesser von bis zu 15 mm; am Boden beträgt der Durchmesser über eine Höhe von 1 mm nur noch 12 mm. Mit dieser Führung sollte gewährleistet werden, daß die Zelle nicht verkantete und an der richtigen Position im Autoklaven gehalten wurde. Der lichte Abstand von der Zellen- zur Autoklavenwand war so gering, daß das Silikonöl nur unzureichend in den Bereich zwischen



→ 2 mm

Abb. 4.7 Hochdruckmeßzelle (Plättchen-Zelle 1)

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1 : durchbohrte, ver- | 3 : Halterung für O- |
| schraubbare Kapsel | Ring (Viton) |
| 2 : durchbohrte | 4 : O-Ring |
| Schraube | 5 : Abstandshalter |
| | 6 : Glasplättchen |

Fenster und Zelle gelangen konnte. Dies brachte einen erheblichen Druckunterschied zwischen der Seite, die dem druckübertragenden Teil der Apparatur zugewandt war, und der gegenüberliegenden Seite der Zelle mit sich. Das führte dazu, daß die dünnen Glasplättchen bei der geringsten Belastung zerbrachen. Durch das Einfeilen von Riefen in den Mantel der Zelle konnte dieses Problem behoben werden.

Als nicht zu überwindende Schwierigkeit erwies sich hingegen die Abdichtung der Glasplättchen mit der sich dazwischen befindenden Meßsubstanz gegen das von außen einwirkende Silikonöl. Eine dafür von Herrmann vorgeschlagene Lösung /115/ bestand aus einem Paar O-Ringen (4), das durch den Konus einer Halterung aus VA-Stahl (3) geführt werden sollte. Der Abstand der Glasplättchen voneinander und damit die Schichtdicke der eingeschlossenen Substanz wurde mit Hilfe eines Abstandshalters aus Blei (5) festgelegt. Zur Fixierung und um einen genügend hohen Vordruck zu erreichen, wurde die schon beschriebene Schraube (2) eingedreht und sehr fest angezogen. Dabei zeigte sich, daß der Konus der VA-Halterung die Glasplättchen zerschnitt. Eine abgeflachte Führung für die O-Ringe brachte nur eine geringe Verbesserung. Zwar zerbrachen die Plättchen nun nicht mehr sofort, aber es erwies sich als kompliziert, die Zelle ohne Beschädigung der Plättchen so stark zuzudrehen, daß die O-Ringe einen genügend hohen Vordruck besaßen, um Dichtigkeit zu gewährleisten. Ohne den nötigen Vordruck füllte sich die Zelle sehr schnell mit Silikonöl; dadurch wurden die Meßergebnisse stark verfälscht (Abweichungen von bis zu 10 K im Vergleich zu Literaturdaten /120-122/).

Doch selbst bei einer optimalen Präparation der Zelle, hatte diese den entscheidenden Nachteil, daß es nur in einem Fall möglich war, den Außendruck auf etwas über 200 MPa zu steigern, ohne die Glasplättchen zu zerbrechen. Außerdem zeigte sich, daß der Druck nicht vollkommen gleichmäßig übertragen wurde. Die Zentren der Plättchen standen unter höherem Druck; damit ergab sich ein Druckgefälle von innen nach außen, welches zu einer Verbreiterung der Umwandlungsstufen führte. Anhand dieser Verbreiterung konnte ein Druckgefälle von etwa 0,1-0,15 MPa abgeschätzt werden.

Um die Lebensdauer der Glasplättchen zu erhöhen, wurden solche mit größerer Dicke (bis zu 1 mm) /L3/ ausprobiert. Dies führte zu einem starken Anstieg des Druckgefälles und damit zu einer Hysterese. Eine Kombination unterschiedlich dicker Glasplättchen brachte ebenfalls keine Verbesserung.

Des weiteren wurde versucht, Glas durch Kunststoff zu ersetzen. Erste Vorversuche ergaben jedoch bereits, daß auf diese Weise die Schichtdicke der eingeschlossenen Substanz nicht konstant zu halten war, da der Kunststoff den Volumenssprüngen bei Phasenumwandlungen nachgab. Eine Kombination der beiden Materialien löste die Probleme ebenfalls nicht. Außerdem erwies es sich als schwierig, eine Folie zu bekommen, die nicht nur lichtdurchlässig sondern auch flexibel und nicht zu dick war. Eine Plexiglasfolie /L11/ besaß zwar die geforderten Eigenschaften, war jedoch nur bis zu einer Temperatur von etwa 360 K belastbar.

Da alle Versuche, die von Herrmann /115/ vorgeschlagene Meßzelle auch bei höheren Drücken unter Beibehaltung einer planaren Schicht der Meßsubstanz einsetzen zu können, fehlschlugen, wurde eine völlig anders aufgebaute Zelle ausprobiert. Eine Zelle dieses Typs wird auch von anderen Arbeitsgruppen (Keyes und Daniels /123-125/, Cladis /126,127/, F. Schneider /128/) verwendet, wurde jedoch in der Literatur nur unzureichend beschrieben.

Die in dieser Arbeit verwendete Zelle besteht aus zwei übereinander angeordneten Zylindern aus synthetischem Saphir, deren C-Achsen wiederum parallel zum Lichtweg ausgerichtet sein müssen. Die Schichtdicke der eingeschlossenen Substanz wird beim Füllen der Meßzelle festgelegt und durch die Verschraubung der Zelle im Autoklaven annähernd konstant gehalten. Erste Vorversuche mit einer Anordnung aus etwa 5 mm dicken Saphiren (Durchmesser 5 mm) zwischen denen sich Meßsubstanz befand, schlugen fehl. Die Zylinder waren von einem Schlauch aus Silikonkautschuk umgeben, der weder resistent gegen die chemisch äußerst aggressiven Flüssigkristalle, noch undurchlässig gegen Silikonöl war. Außerdem erwies sich die, nur aus einer Drahtumwicklung bestehende Dichtung, als unzureichend. Darüberhinaus war nicht sichergestellt, daß die Druckübertragung bei höheren Drücken hysteresefrei sein und der Schlauch entlang der scharfen Kanten der Saphire nicht reißen würde. Diese Konstruktion wurde provisorisch in die schon beschriebene Zelle, bestehend aus Hohlzylinder und Schraube, eingebaut. Dabei bestätigten sich die Vermutungen; der Silikon-

Schlauch quoll im Druckmedium auf und wurde dabei von der Drahtdichtung zerschnitten.

Das Problem der Druckübertragung führte zur Verwendung von Saphiren /L9/, die jeweils an einer der beiden Stirnseiten einen Konus trugen. Die Saphire wurden außerdem nicht mehr in den Hohlzylinder eingebaut, da ihr Durchmesser größer gewählt werden mußte (8 mm), um trotz des nun vorhandenen Konus einen genügend großen Sichtbereich zu erhalten. Saphire mit zwei verschiedenen Dicken (13 und 8 mm) wurden eingesetzt, um die Substanzschicht in die Nähe des druckübertragenden Teils im Autoklaven zu rücken. Die Halterung bestand aus zwei Kappen, im folgenden als Fuß und Hut bezeichnet, die den die Saphire umgebenden Schlauch halten und gegen Silikonöl abdichten sollten.

Als Schlauchmaterial kamen drei verschiedene Materialien in Frage: Teflon, Fluoran und Kalrez. Teflon zeigt eine gute Resistenz gegen aggressive Chemikalien, und somit z.B. auch gegen Flüssigkristalle, hat jedoch Nachteile wie eine relativ geringe Temperaturbeständigkeit (533 K /129/). Diese Angaben beziehen sich auf Messungen unter Normaldruck. Unter Belastungen wie hohem Druck konnte eine erhebliche Absenkung der Temperaturbeständigkeit (auf ca. 500 K) beobachtet werden. Außerdem ist Teflon relativ unflexibel bei zu großer Wandstärke der käuflichen Schläuche.

Fluoran /L12/ wird auch von anderen Arbeitsgruppen für ähnliche Probleme verwendet /123,124,128/. Es ist in seinen Eigenschaften dem Viton sehr ähnlich und somit genau wie dieses bei höheren Temperaturen nicht einsetzbar (zeitweiliger Betrieb: 533 K; Dauerbetrieb: 477 K /130/). Außerdem konnte beobachtet werden, daß dieses Material auf Dauer nicht ganz undurchlässig für das verwendete Druckmedium (Silikonöl) ist.

Kalrez /L13/ hat, da es sich um einen Perfluorkautschuk handelt, ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Fluorkautschuke Viton und Fluran; es handelt sich ebenfalls um ein Elastomer. Hingegen zeigt es gegenüber diesen eine bessere chemische und thermische Beständigkeit, die dem Teflon durchaus vergleichbar ist. Es würde sich also ausgezeichnet als druckübertragendes Material eignen. Da Kalrez allerdings äußerst kostspielig ist, konnte nur mit einem Schlauchstück (2. Wahl) experimentiert werden, das von der Herstellerfirma kostenlos zur Verfügung gestellt wurde. Die Dimensionen des Schlauches entsprachen jedoch keinesfalls den Erwartungen, so daß auf weitere Testmessungen mit diesem Material leider verzichtet werden mußte.

Als besonders schwierig erwies sich die Abdichtung des Überganges Schlauch-Saphir gegen das Druckmedium. Weder Teflon noch das weichere Fluoran lagen genügend fest um den Saphir an, und auch eine Drahtumwicklung bzw. übergestülpte O-Ringe konnten nicht für die nötige Dichtung sorgen. Aus diesen Gründen wurden glatt polierte Saphire verwendet /L9/, die einen

etwas größeren Durchmesser aufwiesen (9 mm) und außerdem an der jeweils dem Konus gegenüberliegenden Seite eine 1 mm starke Nut besaßen (vergl. Abb. 4.8).

Es zeigte sich, daß die verwendeten Schläuche aus Fluoran bzw. Teflon zu dicke Wände besaßen (Fluoran: innerer Durchmesser 7,9 mm, äußerer Durchmesser 11,1 mm; Teflon: innerer Durchmesser 8 mm, äußerer Durchmesser 10 mm). Deshalb war es nur schlecht möglich, die Zelle mit Hilfe eines über Saphir und Schlauch gestreiften O-Ringes bzw. Drahtbügels hinreichend abzudichten. Dünnwandigere Schläuche konnten nicht beschafft werden; im Falle des Fluorans wäre ein solcher Schlauch auch wohl kaum von Vorteil gewesen, da die Durchlässigkeit für Silikonöl sehr stark angestiegen wäre. Deshalb wurde aus dem vorhandenen unflexiblen Teflon-Schlauch ein dünnwandiger (Wandstärke ca. 0.15 mm) gearbeitet. Mit diesem und einem O-Ring aus Viton (innerer Durchmesser 6 mm, äußerer Durchmesser 8 mm), der über Nut und Schlauch gezogen wurde, konnten die Saphire in die Halterung (Fuß und Hut) eingesetzt werden. Diese Dichtung erwies sich als so stabil, daß der Fuß der Zelle bei einer Belastung von 200 MPa zerbeult wurde, da die für den Druckausgleich notwendigen Rillen fehlten, die daraufhin eingefräst wurden. Da die Saphire trotz der hohen Belastung dabei keinerlei Schaden erlitten, wurde dieses, zuerst nur für den Fuß verwendete, erfolgreiche Dichtungsprinzip daraufhin auch auf den Hut übertragen.

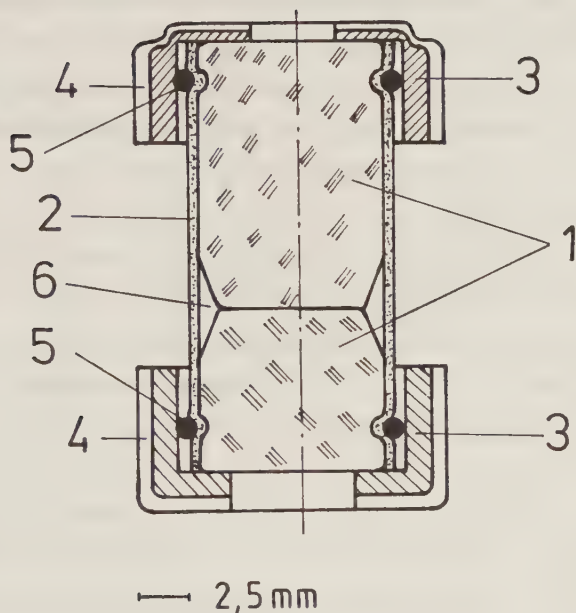


Abb. 4.8 Hochdruckmeßzelle (Schlauchzelle)

- | | |
|------------------------|---------------------------------------|
| 1 : Saphir-Zylinder | 4 : eingefräste Rillen für den Druck- |
| (mit Konus und Nut) | ausgleich |
| 2 : Teflon-Schlauch | |
| 3 : Halterungen ("Hut" | 5 : O-Ring |
| und "Fuß") | 6 : Meßsubstanz |

Allerdings zeigte sich, daß das für die Halterungen verwendete Material (VA-Stahl 1.45 71; Kurzbezeichnung: X10 Cr Ni Mo Ti 18 10) unter höherem Druck und erhöhter Temperatur stärker arbeitet als der gehärtete Werkzeugstahl aus dem der Autoklav besteht. Als Vergleich zu den Daten aus Tabelle 4.1 sind in der folgenden Tabelle die Wärmeausdehnungskoeffizienten für den VA-Stahl zusammengefaßt.

Tabelle 4.2 : Wärmeausdehnungskoeffizienten

VA-Stahl (Werkstoff-Nr.: 1.45 71; Kurzbezeichnung: X10 Cr Ni Mo Ti 18 10, /131/)				
T/K	293 - 373	373 - 473	473 - 573	573 - 673
$\frac{k}{10^{-6} \text{ m/m} \cdot \text{K}}$	16,5	17,5	17,5	18,5

Aus diesem Grund wurden die Halterungen ebenfalls aus Werkzeugstahl gearbeitet. Dies führte dazu, daß weiterhin keinerlei Schwierigkeiten beim Ein- und Ausbau der Zelle auftraten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte "Schlauchzelle" damit die wesentlichen an sie gestellten Forderungen erfüllt. Ein Vergleich mit den oben aufgeführten Punkten ergibt, daß

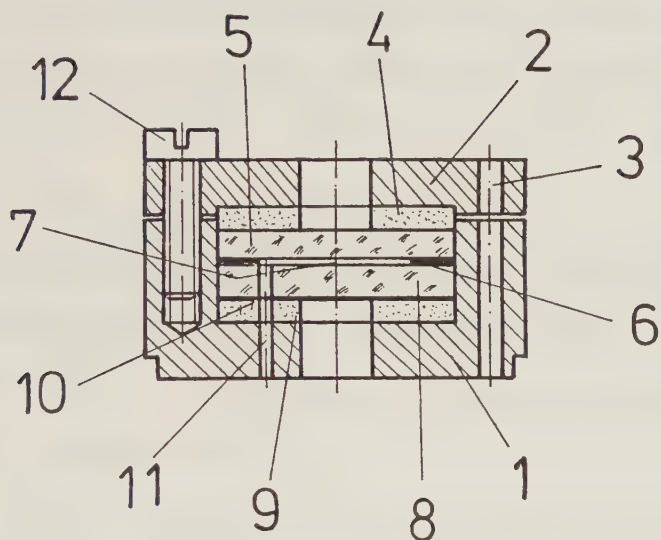
1. die verwendeten Saphire selbstverständlich durchlässig sind für Licht der verwendeten Wellenlänge, wobei
2. das polarisierte Licht unter Verwendung von nicht gänzlich geeignet geschnittenen Saphiren etwas verändert wird. Als problematisch erwiesen sich allerdings die Defekte in den Kristallen (vergl. Kap. 3 und 6).
3. Die Zelle ist absolut dicht gegen Silikonöl, selbst unter hohen Drücken, dabei wird
4. der Druck über den dünnwandigen Teflon-Schlauch nahezu hysteresefrei auf die Meßsubstanz übertragen.
5. Durch die Verschraubung der Zelle im Autoklaven besitzt sie eine annähernd konstante Schichtdicke. Außerdem ist sie
6. resistent gegen die untersuchten Flüssigkristalle.

Als einziger Nachteil ergibt sich, daß sie (wie schon die Fenster) aus Saphir besteht, der allerdings so geschnitten ist, daß polarisiertes Licht nach Möglichkeit unverändert bleibt. Ein geringer Anteil des Lichtes wird jedoch durch den Saphir verändert. Da insgesamt vier Saphire im Strahlengang angeordnet sind, ist es unvermeidlich, daß das einfallende Licht von gekreuzten Polarisatoren nicht völlig eliminiert wird. Es kann ein Intensitätsverlust von grob geschätzt 50 - 60 % wahrgenommen werden. Diese nicht ausreichende Dunkelfärbung bei gekreuzten Filtern führt dazu, daß beobachtbare Texturen kaum mit solchen übereinstimmen, wie sie in der Literatur beschrieben werden /107-109,132/. Der Grund hierfür ist, daß diese zwischen Glasplättchen bei Normaldruck beobachtet werden. Die

mit Hilfe der in dieser Arbeit erstellten Apparatur ermittelten Phasenübergänge konnten dennoch gut festgestellt werden. Darüberhinaus erwies sich, daß die Texturen verschiedener Phasen durchaus zu unterscheiden sind (vergl. Kap. 6.3).

Um diesen einzigen, vermeintlichen Nachteil trotzdem zu beheben, wurden Versuche mit einer Zelle, die der von Pollmann und Stegemeyer ähnelt /133,134/, durchgeführt. Diese Zelle (vergl. Abb. 4.9) besteht, wie die von Herrmann vorgeschlagene /115/, aus Plättchen. Das Material ist in diesem Fall jedoch nicht Normalglas, sondern Spectrosil /L3/. Die Dichtung dieser Zelle ist völlig verschieden von der oben erwähnten. Von den beiden Plättchen ist jeweils eines mit fünf Bohrungen versehen (8). Der Abstand der Scheiben voneinander und damit die Schichtdicke wird durch einen Abstandshalter aus Blei (6) bestimmt. Über dem durchbohrten Plättchen befindet sich eine dünne nur mit einer Aussparung für den Lichtstrahl versehene Teflonfolie (10; ca. 0.15 mm), durch die der Druck übertragen wird. Gedichtet wird die Zelle über zwei 1 mm dicke Teflonscheiben (4,9), von denen eine genau die gleichen Bohrungen aufweist wie die Quarz-Scheibe (9). Diese Anordnung wird mit Hilfe einer Halterung aus VA-Stahl fest verschraubt (1,2,12).

Die Zelle hat den Vorteil, daß der Hell-Dunkel-Effekt beim Übergang von nicht gekreuzten zu gekreuzten Polarisatoren besser zu erkennen ist. Es konnten allerdings aufgrund der geringen Anzahl von Plättchen nur wenige Versuche hinsichtlich



— 2 mm

Abb. 4.9 Hochdruckmeßzelle (Plättchenzelle 2)

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1 : Kapsel | 8 : Spectrosil-Schei- |
| 2 : Deckel | ben mit Bohrungen |
| 3 : Bohrung für Druck- | 9 : Teflon-Scheibe |
| ausgleich | mit Bohrungen |
| 4 : Teflon-Scheibe | 10 : Teflon-Membran |
| 5 : Spectrosil-Scheibe | 11 : Bohrungen für |
| 6 : Abstandshalter | Druckübertragung |
| 7 : Meßsubstanz | 12 : Verschluß-Schrauben |

der Dichtigkeit der Zelle durchgeführt werden; diese Testmessungen verliefen durchaus erfolgreich (vergl. Kap. 6).

Das Füllen der Zelle erfordert einiges Geschick, da die Plättchen sehr leicht zerstört werden können. Dieses Problem ist aber mit einiger Übung lösbar, da die Scheiben eine Dicke von 2 mm aufweisen.

Es wurde gezeigt, daß auch diese Zelle für die angestrebten Messungen geeignet ist. Sie bietet einmal den Vorteil besserer Textur-Erkennung und zum anderen ist, bei einer Verkleinerung der Bohrungen, weniger Meßsubstanz notwendig. Hierdurch kann die Haltbarkeit der Teflon-Folie verlängert werden.

4.3 Optische Bank und Intensitätsmessung

Der Autoklav ist in den Strahlengang einer optischen Bank eingebaut. Er ruht auf einem Reiter /L3/, der sich horizontal und vertikal verschieben läßt.

Die optische Bank (vergl. auch Abb. 4.1) besteht aus einem Mikroskop (Wild Typ M 420, /L4/), das durch verschiedene Vorsatzobjektive (Vergrößerung 2,0x - 0,5x) einen variablen Arbeitsabstand von 39 - 188 mm ermöglicht. Es stehen zwei 20x/13-Okulare zur Verfügung, so daß mit dem eingebauten Zoom-Objektiv ohne Vorsatzobjektiv (gleichbedeutend mit einem Arbeitsabstand von 102 mm) eine Vergrößerung zwischen 15,8x und 80x erreicht werden kann.

Die Lichtquelle besteht aus einer 12V/100W Halogen-Glühbirne. Ihr Licht wird gebündelt und über zwei Linsen (f140; f250) und den Polarisationsfilter durch den Autoklaven und anschließend durch den Analysator geschickt. Im Mikroskop ist ein Phototubus mit einem festen Teilersystem für 50 % Beobachtung und 50 % Photographie eingebaut. Über einen Aufsatz können wahlweise Texturen fotografiert (Kamera: OM-2, /L14/) oder mit Hilfe eines Photoelementes (Photowiderstand) die Intensität des einfallenden Lichtes gemessen werden. Diese Meßgröße wird von einem Digitalmultimeter (Keithley 179 TRMS, /L5/) verstärkt, digitalisiert und dann von einem Rechner (HP 150, /L6/) zur weiteren Verarbeitung gespeichert.

4.4 Druckbestimmung

4.4.1 Druckerzeugung

Die Druckerzeugung im Autoklaven erfolgt über eine Spindelpresse (Typ Nova 550 0400 2, /L7/), die für Drücke bis zu 700 MPa ausgelegt ist. Sie hat einen Hub von nur etwa 2,5 ml. Deshalb wurde versucht, das Totvolumen durch möglichst kurze Wege der Kapillaren gering zu halten (ca. 0,4 ml).

Druckübertragendes Medium ist Silikonöl (Wacker AS 50, /L2/). Dieses Öl ist optisch genügend durchlässig, weist im angestrebten Meßbereich keine Phasenumwandlungen auf und zeigte keinerlei Einfluß auf die verwendeten Materialien. In Tab.

A1 (Anhang) sind einige physikalische Eigenschaften im Vergleich zu den Silikonölen AS 4 und AS 100 angeführt.

Die Druckmessung erfolgt hauptsächlich über zwei Heise-Manometer /L15/. Das erste ist ausgelegt für Drücke bis 100 MPa (Ablesegenauigkeit: $\pm 0,1$ MPa), das zweite hat einen Meßbereich bis 700 MPa (Ablesegenauigkeit: $\pm 0,5$ MPa). Weiterhin konnte der Druck an einer Druckmeßdose (Typ 8270 "A5-UH", Burster /L16/) abgelesen werden (bis 700 MPa geeignet, angegebene Genauigkeit: $\pm 0,1$ %). Der Vorteil dieser Druckdose liegt darin, daß keine Berstgefahr bei Überdruck besteht, da der Druck über ein Sicherheitsventil geregelt abgebaut wird. Zur Umwandlung der physikalischen Größe "Druck" in eine elektrische Größe sind vier Folien-Dehnungsmeßstreifen, welche in Form einer Wheatstone'schen Brücke geschaltet sind, auf dem Meßelement angebracht. Das elektrische Signal wird auf einem DMS-Speise- und Verstärkerbaustein (Typ 9824, Burster /L16/) digital angezeigt (Anzeigenumfang: 2000 Digits, 3 1/2 Stellen; Ablesegenauigkeit: ± 1 MPa).

4.4.2 Druckkalibrierung

Die Kalibrierung der verschiedenen Druckmeßgeräte (Manometer: 100 und 700 MPa; Druckmeßdose: 700 MPa) konnte im unteren Druckbereich (bis 300 MPa) an einer Hochdruckwaage vorgenommen werden. Für den oberen Druckbereich stand eine Manganin-Druckmeßdose zur Verfügung. Die Kalibrierung wurde über

einen Zeitraum von zwei Jahren mehrfach wiederholt. Dabei ergaben sich im oberen Druckbereich Schwankungen in der Genauigkeit der Meßgeräte, die ihre Ursache möglicherweise in der Alterung der verwendeten Manganin-Druckmeßdose haben könnten.

Es zeigte sich, daß das 100 MPa-Manometer über den gesamten Druckbereich eine Abweichung von $\pm 0,5$ MPa (0,5 %) aufwies. Die Prozentangaben beziehen sich dabei, wie auch im folgenden, auf den Maximaldruck während einer Eichung. Für die getestete Druckmeßdose ergaben sich Schwankungen, die im Bereich bis 300 MPa bei etwa ± 1 MPa (0,3 %) lagen. Über diesen Druck hinaus war die Anzeige auf ± 5 MPa (0,7 %) genau.

Das 700 MPa-Manometer wies nach Messungen an der Hochdruckwaage eine Abweichung von $\pm 0,5$ MPa im Bereich bis 300 MPa (0,2 %) auf. Eine im selben Druckbereich durchgeführte Kalibrierung mit Hilfe der Manganin-Druckmeßdose erbrachte Abweichungen von bis zu 5 MPa (2 %). Messungen bis 700 MPa an dieser Manganin-Druckdose ergaben sogar absolut betrachtet Abweichungen von mehr als 10 MPa (1,5 %).

Die Messungen, die mit Hilfe der Druckdose und die, die anhand der Druckwaage durchgeführt wurden, unterscheiden sich im unteren Druckbereich erheblich. Da Druckmeßdosen allgemein meistens eine größere Ungenauigkeit aufweisen (vergl. auch die oben angegebenen absoluten Fehler der bei dieser Arbeit verwendeten Druckdose), und da diese Meßinstrumente häufig einem Alterungsprozeß unterliegen, ist es durchaus möglich,

daß die mit der Manganin-Druckmeßdose festgestellten Ungenauigkeiten nicht den tatsächlichen entsprechen.

Aufgrund der höheren Genauigkeit der Hochdruckwaage wird daher angenommen, daß die in dieser Arbeit verwendete Manometer auch im extrapolierten Druckbereich (> 300 MPa) eine Schwankung in der Anzeige von nicht mehr als etwa $0,5 - 1\%$ aufweisen.

4.5 Temperaturbestimmung

4.5.1 Temperaturmessung und -regelung

Die Temperatur im Autoklaven wird mit Hilfe von 8 Heizpatronen /L18/ erzeugt (Heizleistung: 200 W , 220 V), die sich im Heizmantel befinden. Bohrungen für eine Kühlschlange waren zunächst nicht vorgesehen /115/, wurden jedoch nachträglich eingebaut. Da es sich mehr oder weniger um ein Provisorium handelt, kann kein optimal geregeltes Abkühlen durchgeführt werden.

Die Temperaturregelung erfolgt über ein PT-100, welches sich ebenfalls im Heiz- und Kühlmantel befindet. Es ist mit einem Temperaturregler (PI 08 /L19/) bzw. Programmgeber /L19/ gekoppelt, der die Heizraten einregelt. Sie lagen bei den durchgeführten Messungen zwischen $0,1$ und 2 K/min .

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement, welches in die Zuleitung für das druckübertragende Medium eingebaut ist (vergl. Abb. 4.1). Die Meßspitze liegt dabei knapp über der Meßzelle, außerhalb des Sichtbereiches für Texturuntersuchungen. Das Signal wird von einem Multimeter (Keithley 195 A /L5/) digitalisiert und an einen Rechner (HP 150 /L6/) zur Verarbeitung weitergeleitet.

4.5.2 Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung des verwendeten Thermoelementes wurde in zwei unterschiedlichen Eichbädern, die für jeweils verschiedene Temperaturbereiche ausgelegt sind, durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Werte des Thermoelementes mit Daten geeichter PT-25-Meßfühler verglichen. Bei dem einen Bad handelt es sich um ein Ölbad; der zulässige Temperaturbereich liegt zwischen der jeweiligen Raumtemperatur und etwa 393 K. Im zweiten Bad wird die Temperatur über aufgewirbelten Sand übertragen; der Meßbereich liegt hier nach der Beschreibung zwischen 355 und 600 K. Tatsächlich konnten jedoch lediglich 520 K erreicht werden.

Es erwies sich, daß die Daten, die aufgrund der Messungen im Ölbad erhalten wurden, besser zu reproduzieren waren als die im Sandbad. Dort konnten, wahrscheinlich bedingt durch die nur unzureichende Durchmischung des Sandes, die angestrebten Temperaturen nicht erreicht werden. Da der im Rahmen die-

ser Arbeit verwendete Temperaturbereich 520 K nicht überstieg, ist die durchgeführte Kalibrierung durchaus zufriedenstellend. Im Bereich von etwa 355 bis 490 K überschneiden sich die Daten der beiden Eichbäder. An die Daten wurde mit guter Genauigkeit ein Polynom dritten Grades angepaßt:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (4.1)$$

mit:

$$a = 273,15000$$

$$b = 25,278527$$

$$c = -0,24846520$$

$$d = 0,018704540$$

zugehörige Fehlernorm: 0,402

In Abb. 4.10 sind diese Funktion und die experimentellen Werte dargestellt. Aufgrund der Unsicherheiten im oberen Temperaturbereich wird eine Genauigkeit der Temperatur von etwa $\pm 0,5$ K abgeschätzt.

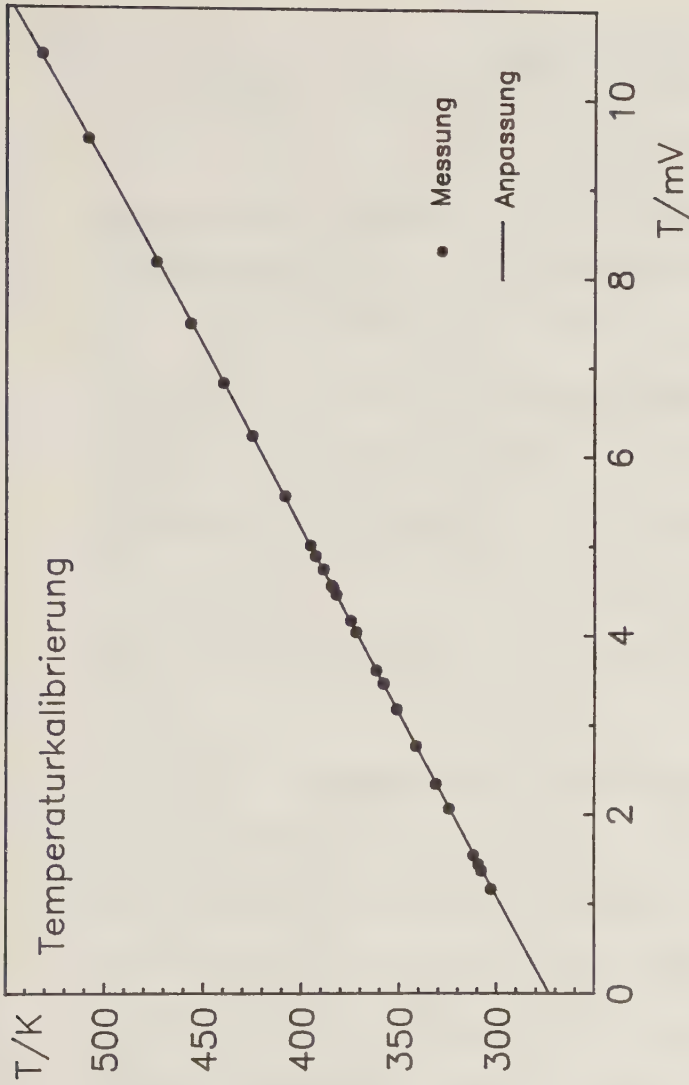


Abb. 4.10 Funktion zur Umrechnung der Temperatur von mV in K:
Anpassung eines Polynoms dritten Grades an die Meß-
daten

• : experimentelle Werte

—: berechnete Funktion (Parameter: siehe Text)

5. Messung und Auswertung

5.1 Meßmethode

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine optische Hochdruckapparatur aufgebaut, mit der Phasenübergänge grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten erkannt werden können. Zum einen ist es möglich, direkt Veränderungen der Texturen der zu untersuchenden Flüssigkristalle durch das Polarisationsmikroskop zu beobachten. Andererseits kann die Intensitätsänderung des auf ein Photoelement fallenden Lichtes gemessen werden. Meßgröße ist hierbei der Photostrom, der direkt proportional zur Intensität des einfallenden Lichtes ist. In Abhängigkeit von der Temperatur entstehen so für jeden Phasenübergang Stufen, die zur Auswertung herangezogen werden können.

Die in dieser Arbeit verwendete Meßmethode birgt mehrere Vorteile. Einmal ist es möglich, Phasenübergänge auch dann wahrzunehmen, wenn die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Phasen nur sehr gering sind, Texturunterschiede jedoch erkannt werden können. Dieses Phänomen tritt manchmal bei Übergängen zwischen verschiedenen, relativ ähnlichen smektischen Phasen auf. Außerdem kann die Texturbeobachtung als zusätzliche Sicherheit genutzt werden, wenn aufgrund kleiner werdender Meßsignale Zweifel bestehen, ob eine Phasenumwandlung vorliegt oder nicht. So ist es bei den Messungen mit Nonyloxy-cyanobiphenyl unklar, ob oberhalb eines Druckes von 400 MPa

der smA-n-Übergang noch existent ist (in Kap. 6.1.3 wird näher darauf eingegangen). Die Texturbeobachtung zeigt, daß bereits die Schmelzumwandlung zu einer nematischen Phase führt. Damit ist zu verstehen, warum der Phasenübergang smA-n durch die Intensitätsmessung nicht mehr zu erkennen ist. Andererseits konnten umgekehrt beim Auftreten von Intensitätsstufen immer deutliche Texturänderungen wahrgenommen werden.

Da in der Arbeitsgruppe das Phasenverhalten von Flüssigkristallen zusätzlich mit einer anderen Analysenmethode, der Differential-Thermo-Analyse (DTA) untersucht wird /100/, soll an dieser Stelle kurz auf die grundsätzlichen Unterschiede sowie Vor- und Nachteile beider Methoden eingegangen werden.

Der Vorteil der in dieser Arbeit benutzten Meßtechnik gegenüber Methoden, mit denen Phasenübergänge nur dann erkannt werden können, wenn Änderungen in der Enthalpie auftreten (vergl. DTA), liegt darin, daß auch Phasenübergänge bei konstanter Enthalpie festzustellen sind, d.h. auch Übergänge höherer Ordnung (vergl. Kap. 2.2) sind meßbar. Darüberhinaus ist hier das Meßsignal (Intensität) unabhängig von der Übergangstemperatur. Bei der DTA zum Beispiel wird das Meßsignal durch eine Temperaturänderung hervorgerufen. Dieses Meßsignal ist jedoch hier eine Differenztemperatur. Die so bestimmten Enthalpieänderungen und möglicherweise auch die Differenztemperatur können eventuell dadurch verfälscht werden, daß während des Phasenüberganges Veränderungen an der Meßzelle auftreten, die die Energiebilanz beeinflussen. Dieser grundsätz-

lich nicht auszuschließende Fehler ist allerdings für die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur als gering anzusehen, da im allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Daten mit Meßergebnissen der hier vorgestellten Methode besteht. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Enthalpieänderungen mit Hilfe der DTA gemacht wird, kann durch die hier vorgestellte Methode grundsätzlich nicht angegeben werden, da es hier nicht möglich ist, Enthalpieänderungen überhaupt zu messen.

Ein praktischer Vorteil des in dieser Arbeit vorgestellten Meßprinzips liegt in der leichten Überprüfbarkeit der Meßzellendichtung. Eine Undichtigkeit der Zelle führt zu einer Verunreinigung der Substanz mit dem druckübertragenden Medium (hier Silikonöl). Selbst dann, wenn diese Verunreinigung nur sehr gering ist und nur zu einer unwesentlichen Verschiebung des Phasenüberganges z.B. zu geringeren Temperaturen führt, kann sie beim Aufschmelzen der flüssigkristallinen Substanz sofort erkannt werden. Es bilden sich kleine oder größere Silikonöltröpfchen im beobachtbaren Bildausschnitt, die auch oberhalb der Klärtemperatur nicht verschwinden. Langwierige Auswertungen und vorschnelles Ausbauen des Autoklaven zur Überprüfung der Dichtigkeit der Meßzelle werden dadurch vermieden.

Die Messung erfolgt mit Hilfe einer vorbereiteten, in den Autoklaven eingebauten Meßzelle. Der angestrebte Druck wird über die Spindelpresse eingestellt und während der Messung konstant gehalten. Anschließend wird die Temperatur um 1 K/min

erhöht, die verschiedenen Phasenübergänge bis hin zur isotropen Flüssigkeit werden aufgezeichnet und die Meßzelle anschließend wieder abgekühlt. Prinzipiell wäre es auch möglich, durch Druckänderung und leichte Variation der Temperatur, erst einen bestimmten Phasenübergang in Abhängigkeit vom Druck zu vermessen. Diese Möglichkeit wurde jedoch aus mehreren Gründen verworfen, obwohl dadurch vielleicht Zeit eingespart worden wäre. Einmal verspricht eine möglichst gleichförmige Behandlung der Proben eine bessere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit (Messen möglichst nahe am Gleichgewicht). Außerdem kann so leichter anhand der Tröpfchenbildung festgestellt werden, ob die Probe durch Silikonöl verunreinigt und somit die Zelle defekt ist. Die so gemessenen Phasenübergänge wurden verworfen. Zum dritten wird die Apparatur durch die isobare Versuchsführung so wenig wie möglich belastet; ständige Variation des Druckes hingegen würde eine sehr starke Beanspruchung der Fenster bewirken. Somit sprechen außer der längeren Meßdauer alle Gründe für die benutzte Meßmethode.

5.2 Substanzen

Die Substanz EBBA wurde von der Firma Riedel-de Haen /L19/ bezogen. Die anderen untersuchten Flüssigkristalle wurden von der Firma BDH /L20/ als kostenlose Muster zur Verfügung gestellt; sie wurden, wie auch EBBA, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die chromatographisch bestimmten Reinheiten der verwendeten Alkoxycyanobiphenyle werden von der Firma BDH mit $> 99,9 \%$ im Fall des 8OCB und $> 99,8 \%$ für alle anderen Homologe angegeben. Der Wassergehalt liegt dabei unter $0,02 \%$.

5.3 Auswertung

In der Abb. 5.1 ist die Auswertung zur Bestimmung der Phasenübergänge dargestellt, die an einem Rechner (HP 9000-320) erfolgte. Hierzu wird die Intensität als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Temperatur bei der halben Differenz der Intensitäten entspricht dabei der Übergangstemperatur. Dargestellt sind in den Fällen a und b die Intensitätsverläufe zweier unterschiedlicher Phasenübergänge als Funktion der Temperatur. In Abb. 5.1a zeigt sich, daß das Ergebnis bei zur Abszisse annähernd paralleler Grundlinie identisch ist mit Werten, die durch das Verfahren des Flächenabgleichs erhalten werden. Zur Demonstration, daß auch bei geneigter Grundlinie die beiden unterschiedlichen Methoden der Auswertung zu im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Ergebnissen führen, sind für diesen Fall in Abb. 5.1b ebenfalls beide Verfahren nebeneinander dargestellt. Die Abweichung beträgt hier weniger als $0,1 \text{ K}$.

Meist erfolgte der Übergang innerhalb von weniger als $0,5 \text{ K}$, so daß der durch die Methode der Auswertung bedingte Fehler als vernachlässigbar angesehen werden kann. Bei zeitlich ver-

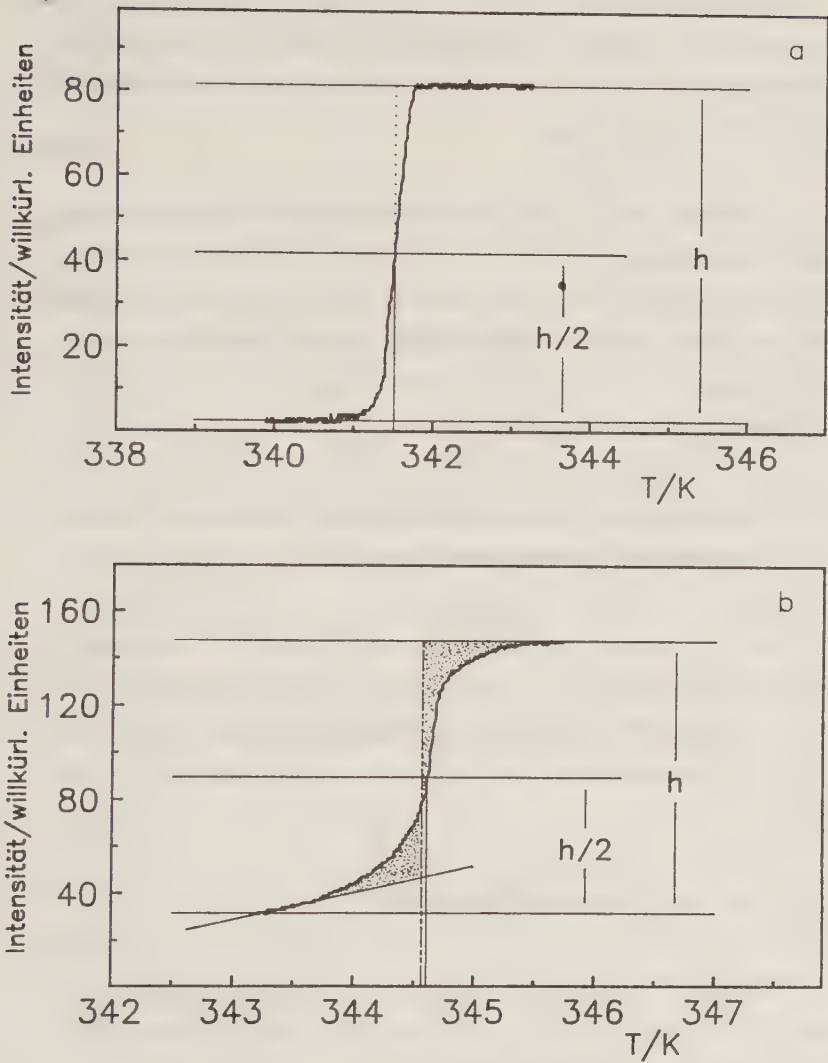


Abb. 5.1 Methode der Auswertung am Beispiel von zwei verschiedenen Intensitätsverläufen als Funktion der Temperatur

zögerten Umwandlungen erweist sich dieses Verfahren ebenfalls als günstig, da auch hier bei den durchgeführten Vergleichsmessungen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten erzielt werden konnte.

Im übrigen zeigt sich, daß in fast allen Fällen die Übergangstemperaturen, die durch Beobachten der Texturänderungen erhalten werden, mit einer Abweichung von weniger als 0,2 K mit den nach der oben beschriebenen Methode ermittelten übereinstimmen.

5.4 Beispiele für Durchlichtintensitäts-Temperatur-Verläufe während der Phasenumwandlungen

In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft einige Verläufe der Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und die durch die Phasenübergänge bedingten Sprünge in der Intensität dargestellt.

5.4.1 Intensitätsverläufe beim 70CB

Die Abb. 5.2 zeigt das Intensitäts-Temperatur-Verhalten des 70CB an zwei Beispielen. In beiden Fällen werden die Übergänge fest - nematisch bzw. nematisch - isotrop flüssig direkt verglichen. Im oberen Bild bei einem Druck von 25 MPa liegen die Phasenübergänge noch dicht beieinander; die Tempe-

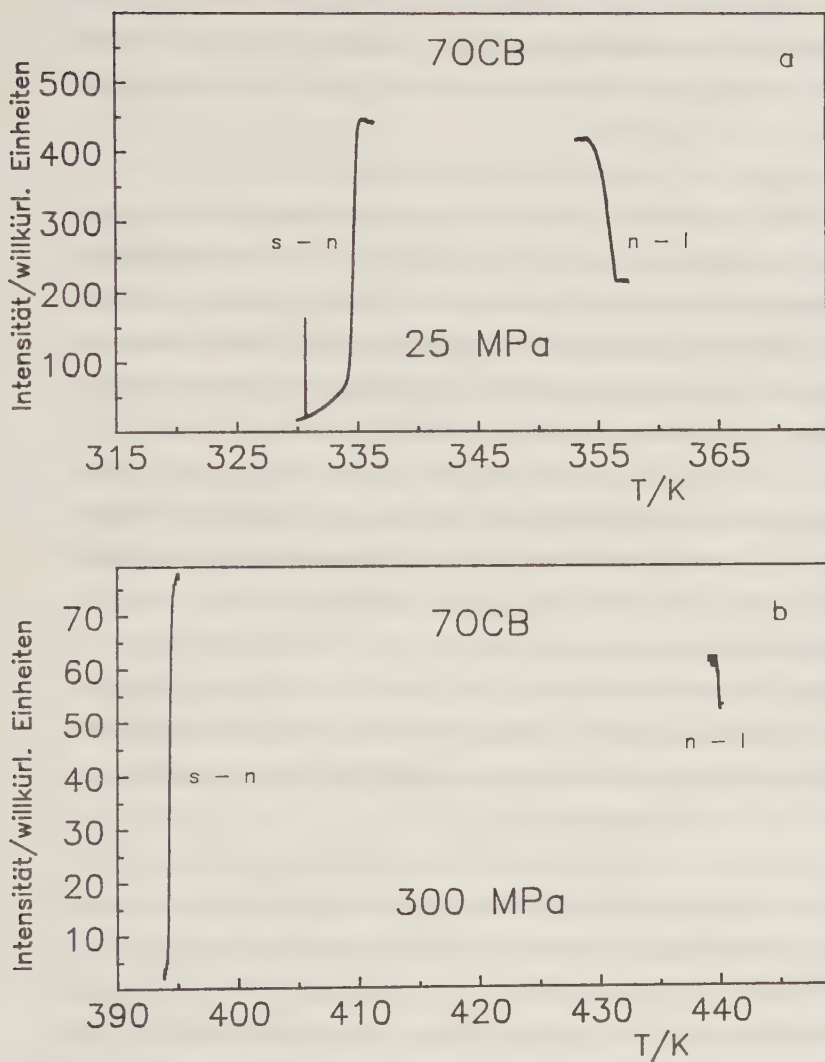


Abb. 5.2 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 70CB (Übergänge: s $\rightarrow$ n; n $\rightarrow$ l) bei zwei verschiedenen Drücken

raturdifferenz hierfür beträgt nur wenig mehr als 20 K. Der senkrechte Strich bei etwa 330 K zeigt eine Störung während der Messung durch äußere Faktoren auf, die die Auswertung jedoch nicht beeinflußt.

Der in der Abb. 5.2b dargestellte Verlauf der Intensität als Funktion der Temperatur zeigt eine Messung bei 300 MPa ebenfalls am 7OCB. Es wird deutlich, daß die Phasenübergänge bezüglich der Temperatur weiter auseinander gerückt sind (ΔT ca. 45 K). Dies führt dazu, daß die Intensitätsverläufe in dieser Darstellung stärker gestaucht erscheinen.

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, daß die Intensitätsstufe von der festen Phase zur nematischen absolut gesehen wesentlich größer ist als die von der nematischen zur isotropen Flüssigkeit. Außerdem weisen die Verläufe der verschiedenen Phasenumwandlungen in Fall a und b eine entgegengesetzte Richtung auf. Hinzu kommt, daß bei beiden Diagrammen die Intensitäten in der nematischen Phase für die Übergänge $s \rightarrow n$ und $n \rightarrow l$ nicht gleich sind.

Theoretisch wären jedoch teilweise andere Kurvenverläufe zu erwarten (vergl. Kap. 3). Einmal müßte für das 7OCB der Phasenübergang von nematisch nach isotrop flüssig mit einem ähnlich großen, wenn nicht größeren Signal verbunden sein als der von fest nach nematisch. Die Richtung der Verläufe hingegen sollte der entsprechen, die anhand der beiden Bilder aufgezeigt wird: steigende Intensität für Übergänge in die nema-

tische Phase, fallende für den Übergang nematisch $\rightarrow$ isotrop flüssig.

Der Grund für die Abweichung der Messungen von theoretischen Überlegungen liegt größtenteils an der Verwendung von synthetischen Saphiren sowohl für die Autoklavenfenster als auch für eine der beiden verwendeten Zellkonstruktionen. Normalerweise müßte Licht, das durch eine isotrope Flüssigkeit geschickt wird, bei gekreuzten Polarisationsfiltern ausgelöscht werden; d.h. das Intensitätssignal müßte gegen Null gehen. Dies ist bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen nicht der Fall, da durch die Verwendung von Saphiren im Strahlengang Schwierigkeiten auftraten.

Normalerweise sollten die Saphire so geschnitten sein, daß das Licht parallel zu ihrer optischen Achse durch sie hindurchgeschickt wird. Schon eine leichte Neigung des Winkels der optischen Achse im Vergleich zum einfallenden Licht bewirkt jedoch, daß ein Teil des Lichtes gebrochen wird. Hieraus resultiert eine Streuung des Lichtes und damit ein teilweiser Verlust der Polarisation. Daher kann bei gekreuzten Polarisationsfiltern keine vollständige Schwärzung erreicht werden. Die isotrop flüssige Phase erscheint grau; die Intensität, die an dieser Stelle gemessen wird, ist somit von Null verschieden. Anstatt Saphir könnte grundsätzlich Glas als Fenster- und Zellmaterial eingesetzt werden. Doch es kann angenommen werden, daß einmal die Stabilität des Glases bei den eingesetzten hohen Drücken geringer ist als die der verwen-

deten Sapphire. Zum anderen ist nicht auszuschließen, daß aufgrund der hohen Drücke Glas seine isotropen optischen Eigenschaften verliert und Doppelbrechung auftritt /135/. Damit würde auch die Verwendung von Glas möglicherweise nicht zu der erwünschten Dunkelfärbung des Sichtfeldes führen.

Dieser Effekt kann bei insgesamt vier in den Strahlengang eingebrachten Saphiren zufällig sehr klein oder auch sehr groß sein. Die Abschwächung des Signals kann sogar so weit gehen, daß die nematische Phase ein wenig dunkler als die isotrop flüssige erscheint. Dies wurde in einigen Fällen bei Messungen am 90CB beobachtet, doch auch solche Phasenumwandlungen zeigen die Intensitätssprünge bei den zu erwartenden Temperaturen. Auf dieses Phänomen wird im Zusammenhang mit den Messungen am 90CB näher eingegangen (vergl. Kap. 5.4.3) und an einem Beispiel diskutiert.

Die unterschiedlichen Intensitäten in der nematischen Phase, gleichbedeutend mit einer veränderten Grundlinie während der Temperaturerhöhung, betragen für die Messung bei 25 bzw. 300 MPa etwa 30 bzw. 20 Intensitätseinheiten. Diese Differenz könnte an einer Umorientierung der Moleküle in der nematischen Phase liegen, wodurch eine veränderte Doppelbrechung des Lichtes und damit verbunden eine Beeinflussung des Intensitätssignals hervorgerufen werden könnte.

Außerdem fällt der deutliche Unterschied der absoluten Intensitäten in der Abb. 5.2a im Vergleich zur Abb. 5.2b auf.

Im zweiten Fall beträgt die erreichte maximale Intensität nur etwa $1/6$ der bei 25 MPa erhaltenen. Dies ist jedoch wahrscheinlich kein Druckeffekt, wie man annehmen könnte, sondern liegt eher an der jeweiligen Substanzmenge, die sich innerhalb der Zelle befand und die von Messung zu Messung unterschiedlich ist.

5.4.2 Intensitätsverläufe beim 8OCB

In Abb. 5.3 ist das Intensitäts-Temperatur-Verhalten für zwei Phasenübergänge des 8OCB bei unterschiedlichen Drücken aufgezeigt. Auf die Phasenumwandlung nematisch - isotrop flüssig wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da sie einerseits ähnlich verläuft wie beim 7OCB bzw. dem noch zu diskutierenden 9OCB und da ihre Darstellung im gleichen Diagramm andererseits zu einer starken Stauchung der interessanteren Stufen geführt hätte.

Wie schon in den Abbildungen 5.1 und 5.2 werden auch hier wiederum nicht geglättete Intensitätsverläufe vorgestellt. Da jede Glättung zu einer leichten Verschiebung des Signals führt, wurde bei den meist gut zu erkennenden Stufen darauf verzichtet. Dieser Effekt ist zwar im Vergleich zur Meßgenauigkeit unbedeutend aber aufgrund der guten Auswertbarkeit unnötig. So findet sich auch im Intensitätsverlauf der Abb. 5.3b eine kleine Störung bei etwa 357,5 K, die allerdings für die weitere Betrachtung ohne Bedeutung ist.

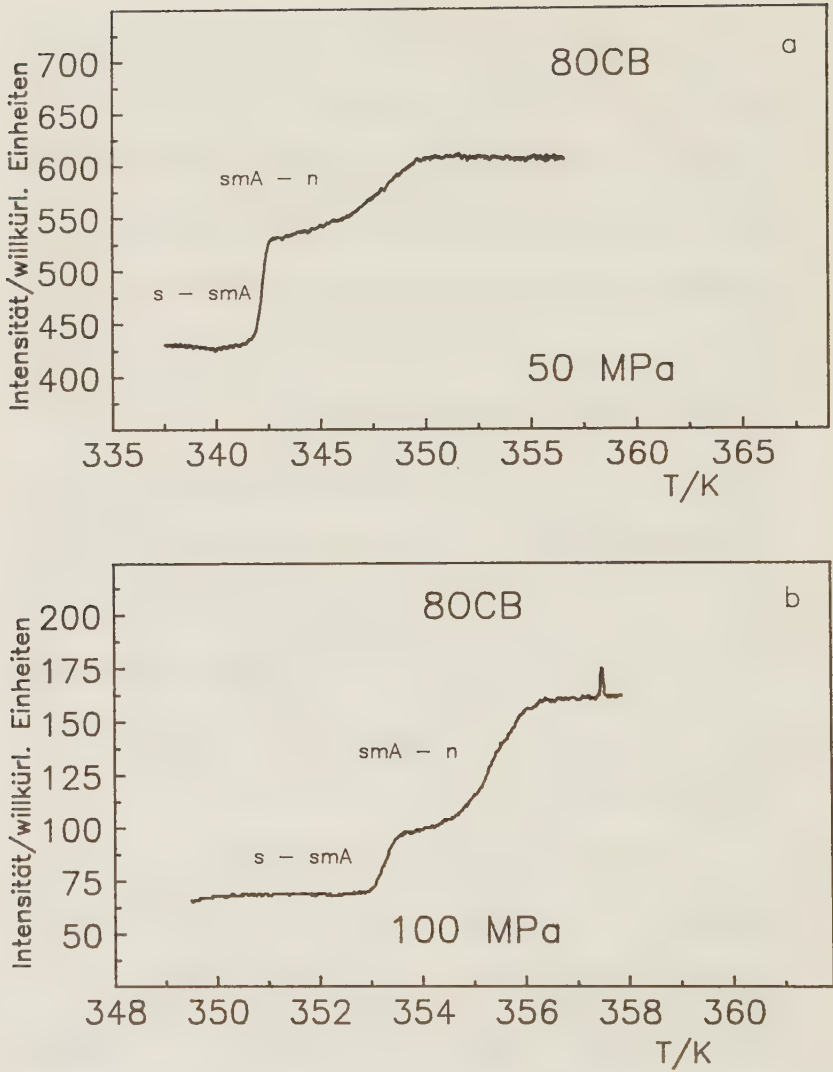


Abb. 5.3 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 80CB (Übergänge: s $\rightarrow$ smA; smA $\rightarrow$ n) bei zwei verschiedenen Drücken

Wie noch zu diskutieren sein wird, weist das 80CB nur bis zu Drücken etwas oberhalb von 100 MPa einen smektisch A - nematisch Phasenübergang auf. Bei höheren Drücken findet man lediglich, wie schon beim 70CB, eine Umwandlung von fest nach nematisch und von nematisch zur isotropen Flüssigkeit. Anhand der Diagramme a und b der Abb. 5.3 ist gut zu erkennen, daß sich die Temperaturdifferenz zwischen den beiden dargestellten Phasenübergängen durch Druckerhöhung verkleinert. Sie beträgt bei 50 MPa noch etwa 5-6 K bei 100 MPa hingegen nur ca. 2 K.

Des weiteren zeigt sich, daß die Phasenumwandlung $smA \rightarrow n$ möglicherweise etwas langsamer verläuft als die vom festen Zustand nach smA . Dies könnte darin seine Ursache haben, daß Umwandlungen zwischen zwei flüssigkristallinen Phasen immer mit strukturellen Verschiebungen verbunden sind, die eventuell aufgrund der hohen Viskositäten der beteiligten flüssigkristallinen Phasen zeitlich verzögert erscheinen.

An diesem Beispiel ist ebenfalls gut zu erkennen, daß bei steigendem Druck der relative Intensitätsunterschied von smA nach nematisch im Vergleich zur Umwandlung kristallin fest nach smA größer wird. Dieses Verhalten ist besonders interessant im Hinblick auf Messungen am 90CB, das ebenfalls eine Phasenumwandlung smA - nematisch aufweist und das später noch diskutiert wird. Kleinhans /136/, der Untersuchungen an den beiden zuletzt genannten Substanzen lediglich bis etwa 200 MPa mit Hilfe der DTA vornahm, stellte fest, daß vor allen Dingen

die $s \rightarrow n$ Umwandlung bei zunehmenden Drücken schlechter zu erkennen war. Beim 80CB hob sich der Umwandlungsspeak der DTA-Messungen selbst unter Normaldruck kaum von der Grundlinie ab; für höhere Drücke konnten nur noch differenzierte Signale ausgewertet werden. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Meßmethode bestanden hingegen keinerlei Schwierigkeiten, den Phasenübergang, zumindest beim 80CB, gut zu erkennen.

In der Abb. 5.4 sind die Intensitätsverläufe für die Phasenumwandlungen des 80CB bei höheren Drücken an einem Beispiel dargestellt. Wie schon an anderer Stelle angedeutet wurde und in Kap. 6.1.2 anhand des Phasendiagrammes des 80CB näher erläutert werden wird, können bei dieser Substanz oberhalb von etwas über 100 MPa nur zwei Umwandlungen beobachtet werden. Aus diesem Grund finden sich in der Abb. 5.4 nur die Intensitätsstufen fest - nematisch bzw. nematisch - isotrop flüssig.

Die Verläufe sind ähnlich denen in Abb. 5.1; es wird ein Anstieg in der Intensität für den Phasenübergang $s \rightarrow n$ und ein Absinken für die bei höherer Temperatur erfolgende Umwandlung in die isotrope Flüssigkeit gefunden. Im Unterschied zu Abb. 5.1 ist in diesem Fall die Intensität in der nematischen Phase für den $n \rightarrow l$ Phasenübergang etwas höher; dies zeigt, daß im Verlauf der Grundlinie zwischen den Übergängen, also der Umstrukturierung innerhalb einer Phase, kein Trend zu erkennen ist. Es soll an dieser Stelle auch noch einmal ganz ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Höhe der Intensitätsstufe weitestgehend unabhängig vom Druck ist. In

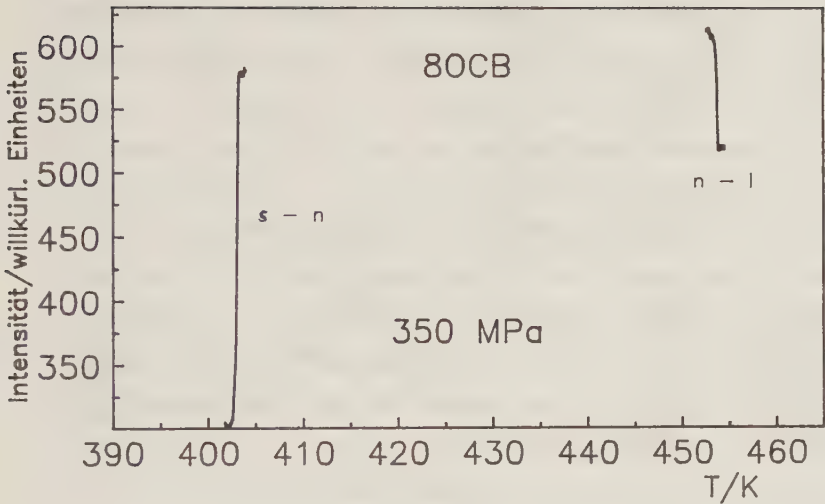


Abb. 5.4 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 80CB (Übergänge: s $\rightarrow$ n; n $\rightarrow$ l) bei 350 MPa

dieser Abbildung liegt die Differenz zwischen minimaler und maximaler Intensität einer Phasenumwandlung in der Größenordnung der Differenz in Abb.5.2a, die einem Druck von 25 MPa entspricht. Gleichzeitig ist sie um ein Vielfaches größer als die der Abb. 5.2b, in der die Übergänge bei einem der Abb. 5.4 vergleichbaren Druck (300 MPa) dargestellt sind.

5.4.3 Intensitätsverläufe beim 90CB

In Abb. 5.5 wird der Übergang smA - nematisch des 90CB bei unterschiedlichen Drücken dargestellt. Für den unteren Druckbereich zeigt sich eine deutlichere Intensitätsänderung als beim 80CB. Sehr gut zu erkennen ist die Abnahme des Signals mit steigendem Druck, die nur für das 90CB bei der Umwandlung smA - n beobachtet wurde. Ähnliches hat bereits Kleinhans für den Druckbereich bis 200 MPa mit Hilfe der DTA festgestellt; der höchste Druck, bei dem eine Umwandlung für ihn ohne Peak-Differentiation erkennbar war, betrug 62 MPa. Für DTA-Untersuchungen ist es nicht erstaunlich, daß nicht alle Phasenübergänge erkannt werden können, da, wie schon erwähnt, theoretisch nur Umwandlungen zugänglich sind, die mit einer deutlichen Enthalpieänderung verknüpft sind. So konnte auch Rübesamen /137/ den undifferenzierten DTA-Peak für 90CB nur bei Normaldruck messen.

Bemerkenswert ist jedoch, daß auch mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode der Phasenübergang smA - n nicht über den gesamten Druckbereich aufgezeichnet werden konnte, obwohl selbst im höchsten Druckbereich die anderen Phasenumwandlungen gut zu erkennen sind. Dies wird noch interessanter im Zusammenhang mit Texturbeobachtungen, die im Kapitel 6.3 diskutiert werden.

Zusammenfassend ist an dieser Stelle zu sagen, daß beim 80CB der Phasenübergang smA - n relativ gesehen zu anderen

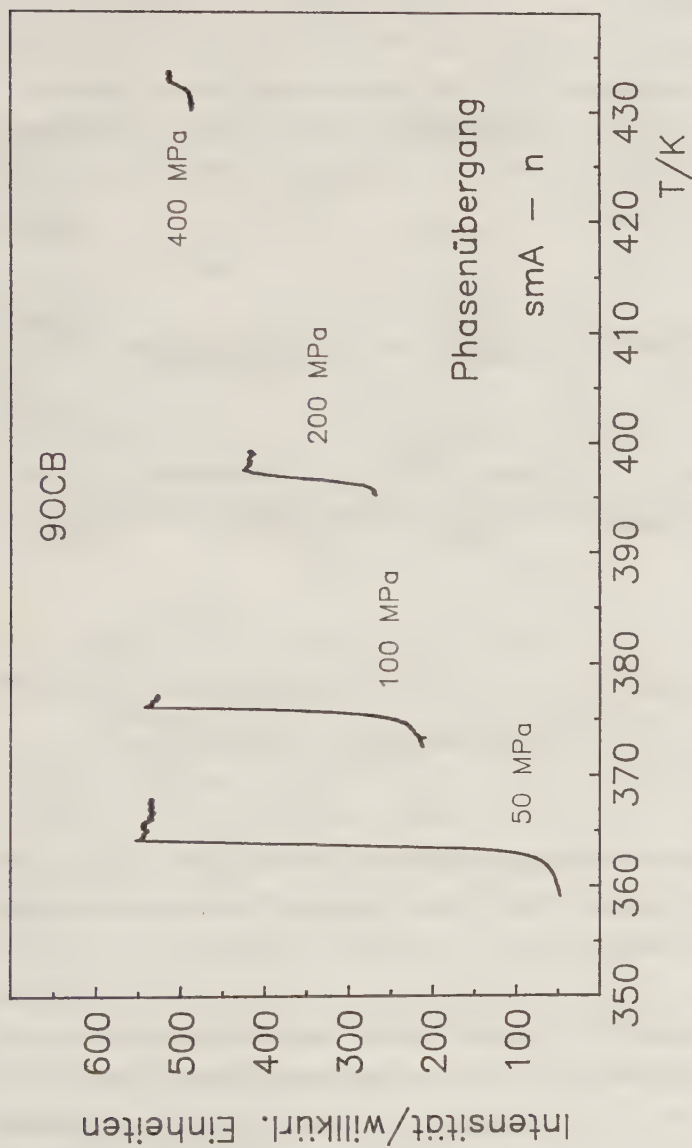


Abb. 5.5 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 90CB (Übergang: smA - n) bei vier verschiedenen Drücken

Phasenübergängen eher noch größer wird, bis er aufgrund des Zusammentreffens zweier Phasenumwandlungslinien im p-T-Diagramm verschwindet. Für 90CB hingegen wird dieser Übergang, auch im Vergleich zu anderen Phasenumwandlungen, kleiner und konnte oberhalb von 400 MPa im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr verfolgt werden.

5.4.4 Intensitätsverläufe mit positivem und negativem Anstieg

Zum Schluß dieses Kapitels soll noch einmal das Problem der steigenden bzw. sinkenden Intensität der Phasenumwandlung nematisch - isotrop flüssig am Beispiel des 90CB diskutiert werden.

Wie schon oben erwähnt, wurde aufgrund nicht einwandfrei geschnittener Saphire während einer Messung niemals vollständige Dunkelfärbung des beobachtbaren Bereiches der Zelle bei Erreichen der isotrop flüssigen Phase festgestellt. Dieses Problem führte sogar in einigen Fällen dazu, daß die nematische Phase vom Intensitätssignal her dunkler erscheint als die isotrop flüssige, wodurch mit steigender Temperatur positive Stufen entstanden.

Ein Beispiel für gegensätzliche Kurvenverläufe ist in der Abb. 5.6 dargestellt. In dieser Abbildung wird bei einem Druck von 400 MPa der Phasenübergang $n - l$ des 90CB gezeigt. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um Intensitätsverläufe

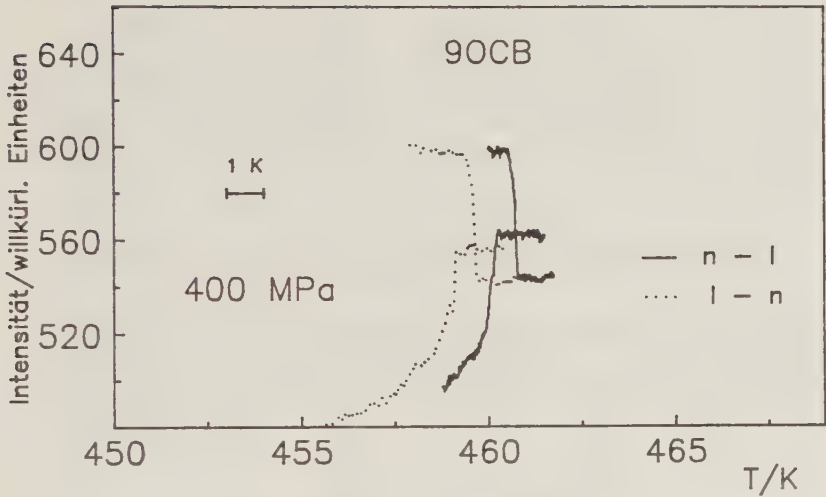


Abb. 5.6 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 90CB (Übergänge: n - l; l - n) bei konstantem Druck. Beispiel für verschiedene Stufenformen

während eines Aufheizprozesses, bei den gepunkteten um Messungen an einer Probe, die abgekühlt wurde. Man erkennt deutlich, daß die jeweils zueinander gehörenden Stufen um etwa 1 K bezüglich der Temperaturskala verschoben sind; dies entspricht den in den Phasendiagrammen des 6. Kapitels wiedergegebenen Differenzen der Umwandlungstemperaturen für den Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang, die dort diskutiert werden.

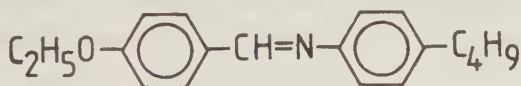
Besonders interessant an dieser Auftragung ist jedoch, daß mit steigender Temperatur neben den zu erwartenden negativen Stufen für diesen Phasenübergang auch solche mit einem positiven Anstieg für einen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Druck beobachtet wurden. Dieses aufgrund der nicht ideal geschnittenen Saphire entstehende Phänomen führt jedoch nicht zu einer wesentlichen Verschiebung der Übergangstemperatur. Die Differenz von etwa 0,5 K liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit, wenn man sowohl für die Temperatur als auch den Druck die in Kap. 4 angegebenen Fehlergrenzen annimmt. Diese Temperaturdifferenz entspricht ebenfalls der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die bei den Messungen festzustellen ist. Auf diese Reproduzierbarkeit soll im Kap. 6 anhand der Phasendiagramme noch näher eingegangen werden.

Das bedeutet, daß das Phänomen der unterschiedlichen Kurvenform bei der Auswertung keine fehlerhaften Meßergebnisse liefert. Dies wird im unteren Druckbereich dadurch bestätigt, daß Vergleichsmessungen gute Übereinstimmungen mit Literaturdaten ergeben.

6. Meßergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Substanzen untersucht, die bei Normaldruck relativ niedrige Umwandlungstemperaturen aufweisen, da eine Verschiebung dieser Temperatur bei höheren Drücken zu größeren Werten zu erwarten war. Dadurch wäre eine unnötige Einschränkung des Druckbereiches aufgrund des zur Verfügung stehenden Temperaturbereiches möglich gewesen.

Für erste Testmessungen wurde EBBA (4-Ethoxybenzyliden-4-n-butylanilin) /L19/ mit der folgenden Strukturformel herangezogen:



Untersuchungen bis zu Drücken von 250 bzw. 290 MPa an dieser Substanz liegen bereits von Feyz und Kuss /122/ bzw. Spratte /120,121/ vor. Um eine Aussage über die Genauigkeit der Messungen mit dieser neuen Apparatur machen und um systematische Fehler ausschließen zu können, wurden Substanzen vermessen, für die zwar im unteren Druckbereich (200-300 MPa) bereits Ergebnisse bekannt sind /51,99,136,138,139/, deren Phasenverhalten jedoch oberhalb dieser Drücke noch nicht untersucht wurde. Lediglich für einen Phasenübergang ($s \rightarrow n$ des 80CB) liegen Meßergebnisse von Liebert und Daniels /139/ bis etwa 400 MPa vor. Diese wenigen Meßdaten oberhalb von 200 MPa wer-

den tabellarisch nicht erfaßt und in den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt. Für die Testmessungen im Druckbereich bis 200 MPa wurden Homologe der 4-n-Alkoxy-4'-cyano-biphenyle (Bezeichnung von Chandrasekhar und Shashidhar /97/) verwendet. Darüberhinaus wurde eine weitere homologe Substanz untersucht, für die bisher keinerlei Meßergebnisse unter Druck vorliegen.

In der Literatur werden häufig mehrere Namen für die gleiche Substanz verwendet. So nennt die Lieferfirma BDH sie z.B. 4-Cyano-4'-n-alkoxybiphenyle /140/. Cladis, Bogardus, Daniels und Taylor /138,139/ kürzen demzufolge z.B. das C₈-Homologe dieser Serie mit COOB ab, gegeben durch die Anfangsbuchstaben des von der Lieferfirma benutzten Namens. Im folgenden werden die Homologen meist als Alkoxycyanobiphenyle bezeichnet bzw. als nOCB abgekürzt (n steht dabei für die Anzahl der C-Atome), da dieses Kürzel mittlerweile in der Literatur einheitlich ist /98,103,141,142/. Für sie gilt die untenstehende allgemeine Strukturformel.



6.1 Phasendiagramme und Diskussion

Im folgenden wird nur das Phasenverhalten der untersuchten Homologen der Alkoxycyanobiphenyle beschrieben. Bei den Testmessungen, die an EBBA durchgeführt wurden, lagen die erhaltenen Daten zwischen denen von Spratte /120,121/ bzw. Feyz und Kuss /122/; sie konnten auf etwa 1 K genau reproduziert werden. Da nur wenige Messungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt wurden und demzufolge nur beschränkt Meßergebnisse für diese Substanz im Rahmen dieser Arbeit vorliegen, wurde darauf verzichtet, das Phasendiagramm dieser Substanz vorzustellen und zu interpretieren. Die Ergebnisse im Vergleich mit interpolierten Daten der Literatur finden sich im Anhang (Tab. A2).

6.1.1 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (7OCB)

In Abb. 6.1 ist das p-T-Phasendiagramm des 7OCB dargestellt. Der Druck wird in dieser Auftragung als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Diese Form der Darstellung findet sich auch in den weiteren, noch vorzustellenden Phasendiagrammen, obwohl die Messungen bei konstantem Druck und veränderter Temperatur durchgeführt wurden. Die Auftragung erfolgte in dieser Art, da ähnliche Messungen in der Literatur auch in gleicher Form dargestellt werden; somit ist ein besserer Vergleich mit anderen Arbeiten möglich.

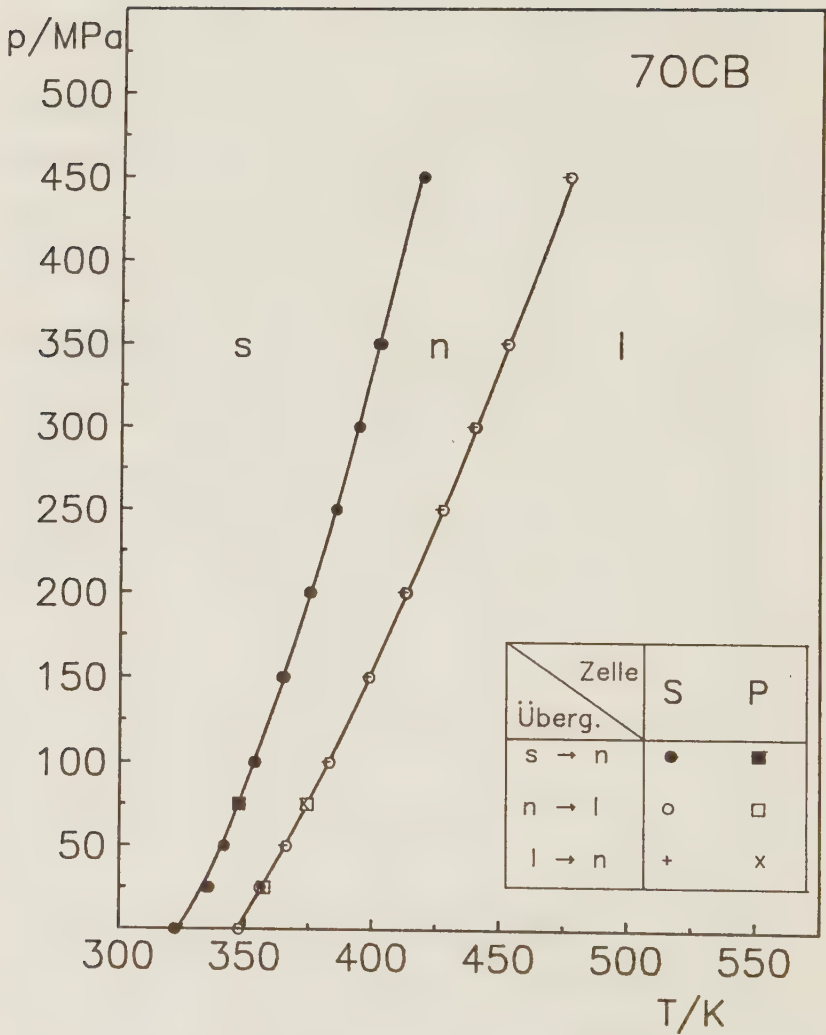


Abb. 6.1 p-T-Phasendiagramm des 70CB

In der vorliegenden Abbildung ist das Phasenverhalten von 7OCB im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt bei Normaldruck (ca. 327 K) und dem Klärpunkt bei 450 MPa (ca. 475 K) dargestellt. Über den gesamten untersuchten Bereich bildet sich eine flüssigkristalline nematische Phase aus. Diese wird bei steigendem Druck deutlich stabiler, so daß sich der Bereich ihrer Existenz zu hohen Drücken hin stark verbreitert. Bei Normaldruck ist die nematische Phase über einen Temperaturbereich von etwa 20 K stabil; bei 450 MPa ist dieser mehr als doppelt so groß: ca. 55 K. Dieses Verhalten ist für Flüssigkristalle durchaus typisch und konnte schon häufig beobachtet werden /99,100/. Die Daten der Schmelz- und Klärumwandlung bei Normaldruck stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen von der Lieferfirma angegebenen überein (327,2 K bzw. 347 K).

Neben den Messungen mit der Schlauch-Zelle, die in der Beschriftung des Diagrammes 6.1 mit "S" abgekürzt ist, wurden am 7OCB auch solche mit Hilfe eines anderen Zellentyps (Plättchen-Zelle; abgek. "P") durchgeführt. Diese Untersuchungen bestätigen im Rahmen der Meßgenauigkeit die mit Hilfe der Schlauch-Zelle gewonnenen Ergebnisse. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß auch die Plättchen-Zelle für Untersuchungen zum Phasenverhalten von Flüssigkristallen geeignet ist.

In Abb. 6.1 sowie allen weiteren Phasendiagrammen sind neben den durch Aufheizen der Substanz gewonnenen Meßdaten auch die beim Abkühlen erhaltenen Übergangstemperaturen getrennt

dargestellt. Da sich die Meßwerte für Aufheiz- und Abkühlkurven nur um etwa 1 K unterscheiden, fallen die Symbole in der Abb. 6.1 fast zusammen. Ausgefüllte Symbole stehen für Schmelz-umwandlungen (s - n oder s - smA in dieser Arbeit), die sich beim Abkühlen aufgrund des starken Unterkühlens dieses Vorganges nicht reproduzieren lassen.

Der in Abb. 6.1 dargestellte n-l-Übergang (Klärpunkt) ist für die entsprechende Abkühlmessung im Vergleich zu der dazugehörigen Messung bei steigender Temperatur nur um etwa 1 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dieser Trend läßt sich sowohl für die Schlauch-Zelle als auch für die Plättchen-Zelle aufzeigen. Der Effekt läßt sich dadurch erklären, daß das für die Temperaturmessung verwendete Thermoelement aus meßtechnischen Gründen außerhalb des Bereiches der Beobachtung liegen muß. Damit ergibt sich zwangsläufig, daß die Zelle bei der Erwärmung der Probe etwas kälter ist, als es vom Temperaturfühler angezeigt wird; für den Abkühlvorgang zeigt sich der umgekehrte Effekt.

6.1.2 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (80CB)

Das p-T-Phasendiagramm des 80CB ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Untersuchungen an dieser Substanz wurden bis zu einem Druck von 500 MPa durchgeführt; die entsprechenden Umwandlungstemperaturen liegen zwischen 330 und 480 K. Wie schon beim 70CB liegt auch beim 80CB über einen weiten Bereich die

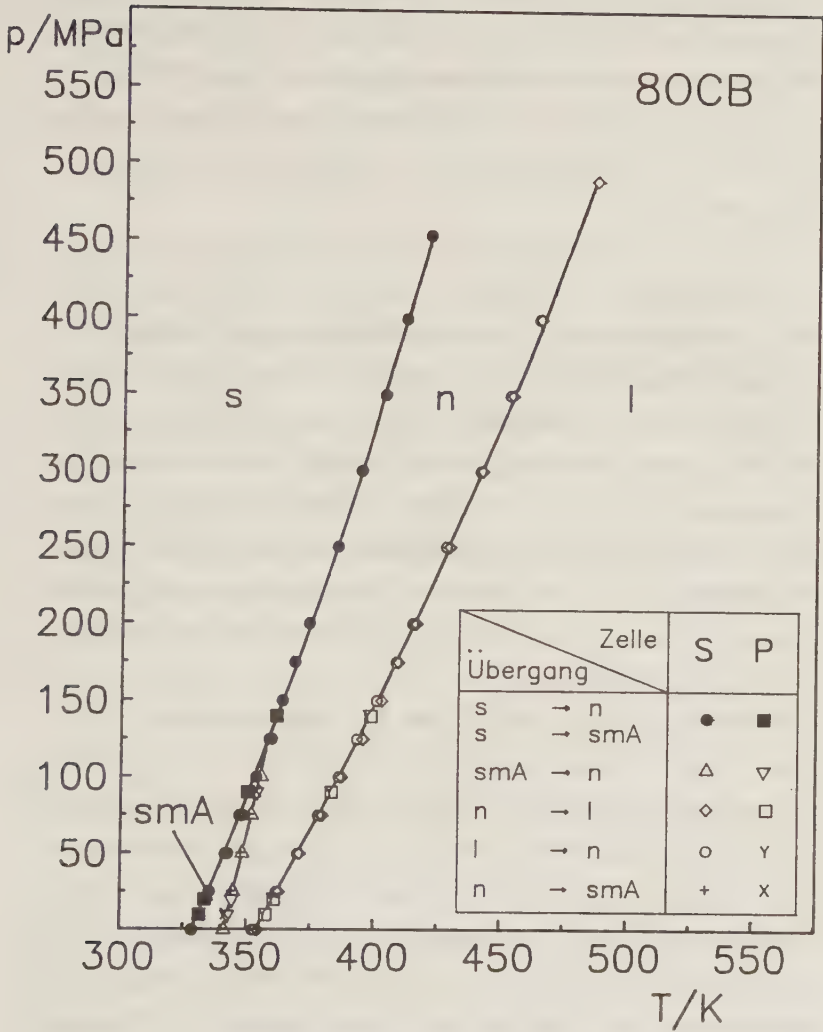


Abb. 6.2 p-T-Phasendiagramm des 80CB

nematische als einzige flüssigkristalline Phase vor. Auch in diesem Diagramm zeigt sich die schon oben beschriebene Aufweitung des nematischen Existenzbereiches mit steigendem Druck. Sie ist unter Normaldruck deutlich geringer (ca. 12 K) als für das 7OCB, dehnt sich mit Druckerhöhung jedoch stärker aus und erreicht bei vergleichbar hohen Drücken ebenfalls eine Breite von etwa 55 K.

Im Gegensatz zum Heptyloxycyanobiphenyl zeigt das C₈-Homologe dieser Reihe bei niedrigeren Drücken eine weitere flüssigkristalline Phase. Diese smA-Phase besitzt unter Normaldruck eine Breite von etwa 12 K. Der Temperaturbereich ihrer Existenz nimmt zu höheren Drücken hin ab. Für 50 MPa beträgt er nicht mehr als 5-6 K und sinkt auf ca. 2 K bei einem Druck von 100 MPa. Oberhalb dieses Druckes verschwindet die Phasenumwandlung $s \rightarrow \text{smA}$ und kann bei 125 MPa nicht mehr wahrgenommen werden. Der Tripelpunkt für die Phasen s, smA und n kann durch Extrapolation bestimmt werden. Er liegt bei etwa 120 MPa und 356,4 K.

Auch für das 8OCB wurden, wie schon beim 7OCB, vergleichende Messungen mit der Plättchenzelle durchgeführt. Es liegen Ergebnisse bis zu einem Druck von 140 MPa vor. Grundsätzlich bestehen aber keine Schwierigkeiten, den Druckbereich nach oben hin zu erweitern. Die Ergebnisse decken sich im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den durch die Schlauchzelle erhaltenen Daten.

Einige Messungen wurden bei im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Drücken durchgeführt (vergl. Tab. A3-A14 im Anhang). Es ergibt sich, wie auch für das 70CB und das 90CB, eine auf etwa 1 K genaue Reproduzierbarkeit.

6.1.3 4-n-Nonyloxy-4'-cyanobiphenyl (90CB)

Beim 90CB liegen nur Meßergebnisse, die durch die Schlauchzelle erhalten wurden, vor. Das erhaltene Phasendiagramm ist bis zu einem Druck von 550 MPa in der Abb. 6.3 wiedergegeben. Messungen oberhalb dieses Druckes konnten, wie schon für das 80CB, nicht durchgeführt werden. Die Klärumwandlung lag in diesen Fällen bei einer Temperatur, die das Schlauchmaterial, Teflon, weich werden ließ, so daß es unter der Belastung des erhöhten Druckes platzte.

Das erhaltene Phasendiagramm, wieder in der p-T-Projektion dargestellt, beinhaltet zwei flüssigkristalline Phasen: smek-tisch A und nematisch. Von Kleinhans /136/ wurde vermutet, daß das Verhalten des 90CB in etwa dem des 80CB entsprechen sollte, nur daß der Tripelpunkt zu höheren Drücken verschoben wäre. Diese Hypothese konnte aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden. Es zeigt sich, daß der Existenzbereich der smA-Phase über den gesamten Druckbereich bis etwa 400 MPa konstant bleibt und nicht, wie beim 80CB, deutlich abnimmt. Leider konnte dieses Verhalten nicht anhand der Arbeit von Kleinhans überprüft werden, da

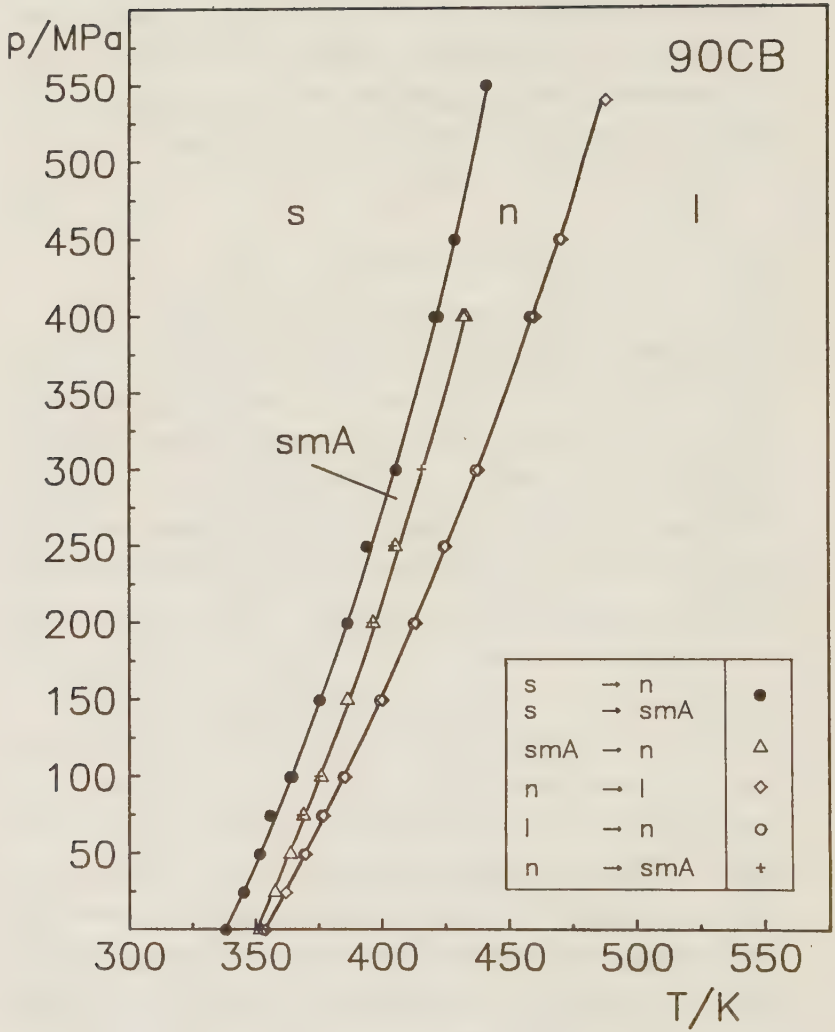


Abb. 6.3 p-T-Phasendiagramm des 90CB

dort die Tabellenwerte für den Phasenübergang $s \rightarrow smA$ nicht aufgeführt werden; eine Diskussion ist daher nur schwer möglich (vergl. auch Kap. 6.2).

Da sich der Existenzbereich der smA - Phase unter Druckerhöhung kaum verändert, sondern immer etwa 10 K beträgt, liegt die Vermutung nahe, daß dies auch für noch weiter gesteigerte Drücke nicht anders sein wird und somit auch unter diesen Bedingungen kein Tripelpunkt zu finden ist. Diese Annahme kann jedoch nur teilweise im Rahmen der Meßergebnisse bestätigt werden. Tatsächlich bleibt der Temperaturbereich der smA -Phase, wie schon gesagt, im Rahmen der Meßgenauigkeit bis zu einem Druck von etwa 400 MPa konstant, bei einem Druck von 450 MPa und darüberhinaus kann dann allerdings keine smA -Phase mehr beobachtet werden. Die Intensitätsstufen sind von diesem Druck an für diese Umwandlung verschwunden und das bei immer noch deutlichen Signalen für die anderen Phasenübergänge (vergl. Kap. 5). Außerdem muß aufgrund der Texturbeobachtungen darauf geschlossen werden, daß nach der Phasenumwandlung, aus dem Existenzbereich der festen Phase heraus, eine nematische Phase vorliegt.

Noch eine andere Tatsache ist in diesem Zusammenhang interessant. Der Existenzbereich der nematischen Phase des 90CB wird, wie schon in den zuvor beschriebenen Fällen, zu höheren Drücken aufgeweitet. Er beträgt unter Normaldruck nur wenige Kelvin, erreicht bei entsprechenden Drücken jedoch erst eine vergleichbare Größe wie bei den anderen Homologen nach Weg-

fall der smA-n-Phasenumwandlung. Da unter Einwirkung höherer Drücke in der Regel der nematische Bereich stabilisiert wird, könnte auch dies ein Hinweis für die Richtigkeit der ungewöhnlichen Meßergebnisse sein.

6.1.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu sagen, daß beim Vergleich der vorgestellten Phasendiagramme ein Trend zu erkennen ist. Das niedrigste Homologe (7OCB) besitzt eine nematische flüssigkristalline Phase, während das 8OCB über einen kleinen Druckbereich eine zusätzliche smA-Phase aufweist. Beim 9OCB schließlich erstreckt sich diese Phase über einen deutlich größeren Druckbereich, verschwindet jedoch zwischen 400 und 450 MPa. In all diesen Fällen weisen die Homologen bei Normaldruck einen relativ schmalen nematischen Temperaturbereich auf, der zu höheren Drücken hin stark aufgeweitet wird.

Daß Homologe einer Reihe in Abhängigkeit vom Druck die gleichen Phasenübergänge aufweisen, ist nicht selten und wurde schon häufig beobachtet /99,143/. Allerdings ist das Verschwinden der Phasenübergangslinie smA - n, das in dieser Arbeit gefunden wurde, äußerst ungewöhnlich. Von Reisig /143/ konnte jedoch für das TBAA(8) der Übergang zwischen zwei smektischen Phasen (smG - smF) nur bis zu einem Druck von 150 MPa in einer Diamant-Hochdruckzange sicher beobachtet werden.

6.2 Vergleich der Meßergebnisse mit Literaturdaten

Es wurden Untersuchungen an zwei Homologen der Alkoxycyanobiphenyle durchgeführt, von denen bereits Meßergebnisse im unteren Druckbereich aus der Literatur bekannt sind /51,99, 136,138,139/. Im folgenden Kapitel werden diese Daten mit eigenen Ergebnissen verglichen, um die Überprüfung der Genauigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Meßmethode zu ermöglichen.

Die beiden Homologen sind einmal das Octyloxycyanobiphenyl (8OCB) und zum anderen das Nonyloxycyanobiphenyl (9OCB). Da Vergleichsmessungen in beiden Fällen bis ca. 200 MPa reichen, werden auch eigene Untersuchungen nur bis zu diesem Druck herangezogen.

6.2.1 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB)

Das p-T-Phasenverhalten des 8OCB wurde bereits von Cladis et al. 1977 bis zu einem Druck von etwa 190 MPa untersucht /138/. Leider ist die Beschreibung der von diesen Autoren verwendeten Meßmethode nur sehr dürftig. Es handelt sich um eine optische Methode, durch die mit Hilfe eines "temperatur-kontrollierten Hochdruck-Objektivtisches" die Phasenübergänge visuell bestimmt werden können. Die Temperatur läßt sich auf etwa ± 1 K ermitteln; der Druck ist auf ca. 1 MPa genau.

Da in dieser Veröffentlichung die Phasenumwandlungstemperaturen und -drücke nicht tabellarisch angegeben werden, ist ein direkter Vergleich nur schwer möglich. Aus diesem Grund findet sich in der Abb. 6.4 das Phasendiagramm aus der Originalveröffentlichung. Dargestellt ist hier eine p-T-Projektion, wobei die Temperatur in °C angegeben ist ($T/K = T/^{\circ}C + 273,15$) und der Druck in kbar (1 kbar = 100 MPa).

Kleinhans und Herrmann /51,136/ führten ebenfalls Messungen am 80CB bis 150 bzw. ca. 200 MPa durch. Die veröffentlichten Daten sind zusammen mit eigenen Ergebnissen in der Abb. 6.5 wiedergegeben. Auch hier ist das Phasendiagramm zum besseren Vergleich als Funktion der Temperatur dargestellt. Quadrate bezeichnen dabei die von Kleinhans /136/ mit Hilfe der DTA erhaltenen Werte, Dreiecke die Meßdaten von Herrmann /51/, der eine optische Methode, die Diamant-Hochdruckzange, benutzte. Kreise symbolisieren Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit, wobei keine Unterscheidung der Art der Zelle getroffen wurde. Ebenfalls unberücksichtigt blieb, ob es sich um eine Messung bei steigender oder fallender Temperatur handelte. Dies geht jedoch meist aus der Auftragung hervor, da die beim Aufheizen erhaltenen Temperaturen häufig ein wenig über denen der Abkühlmessung liegen.

Da sowohl Kleinhans als auch Herrmann darauf verzichteten, Tabellenwerte für die Schmelzumwandlung anzugeben, konnten diese in der Abb. 6.5 nicht berücksichtigt werden. Alle anderen Daten stimmen jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit gut

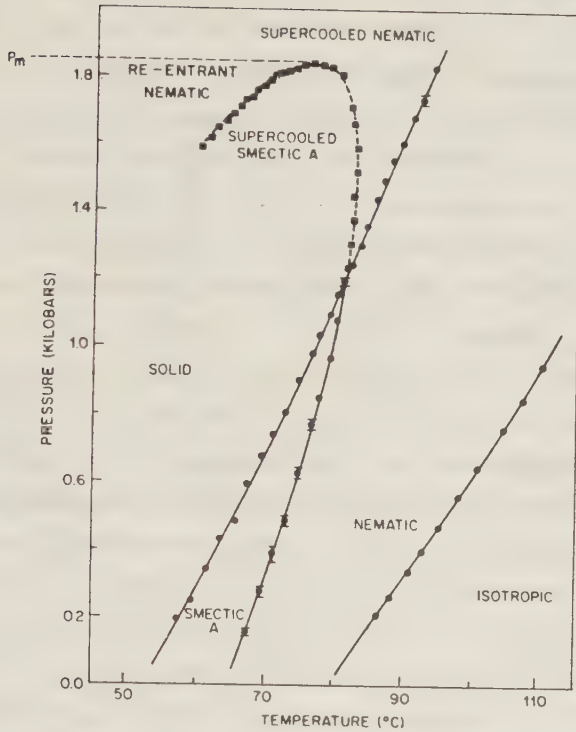


Abb. 6.4 p-T-Phasendiagramm des 80CB nach Cladis /138/

: re-entrant nematisch - smek-
tisch A Übergang in der un-
terkühlten Schmelze

P_m : maximaler Druck bei dem die
smA-Phase existiert

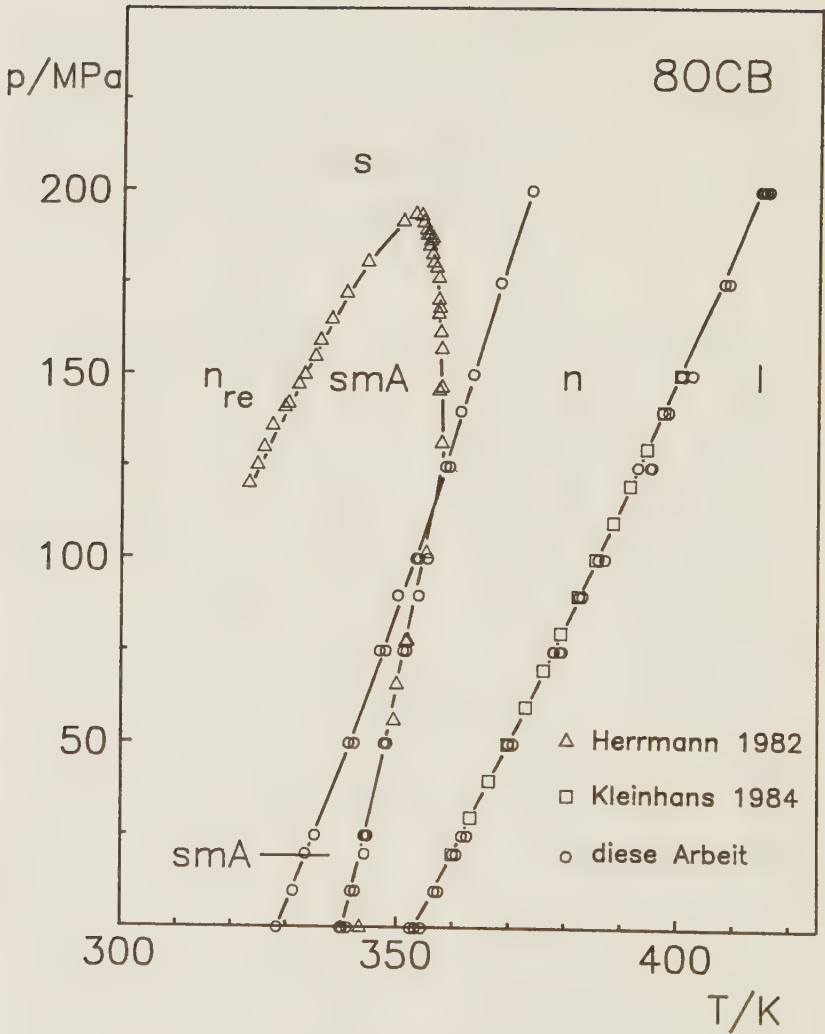


Abb. 6.5 p-T-Phasendiagramm des 80CB bis 200 MPa
- Vergleich mit Literaturdaten /51,136/

überein. Auffällig ist allerdings, daß sowohl von Cladis et al. als auch von Herrmann das sogenannte re-entrant nematische Verhalten des 80CB in der unterkühlten Schmelze beobachtet werden konnte, welches weder von Kleinhans noch im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde. Kleinhans gibt in seiner Arbeit eine recht plausible Erklärung für dieses Phänomen. Er nimmt an, daß die erheblich größere, für die Untersuchungen in der von ihm verwendeten Bleizelle notwendige Substanzmenge (ca. 20-30 mg) dafür verantwortlich sei. In der Diamant-Hochdruckzange werden hingegen nur ca. 1-2 mg Substanz benötigt. Aus diesem Grund kommt es in der DTA-Zelle viel eher zur Ausbildung von Kristallisationskeimen. Untersuchungen von re-entrant nematischen Phänomenen, die ausschließlich in einer unterkühlten Schmelze beobachtet werden können, sind damit nicht möglich. Da in der vorliegenden Arbeit die für eine Füllung der Meßzelle benötigte Substanzmenge im Fall der Plättchenzelle gleichfalls in der Größenordnung der DTA-Zelle und bei der Schlauchzelle sogar bei etwa 100-150 mg liegt, ist es nicht erstaunlich, daß auch hier keine re-entrant nematische Phase beobachtet werden konnte. Leider wird in der Arbeit von Cladis et al. nicht auf die eingesetzten Substanzmengen eingegangen, so daß ein Vergleich nicht möglich ist.

Für die Arbeiten von Cladis et al. und die von Herrmann und Kleinhans sowie für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit können die Schnittpunkte der Schmelzkurven mit der Phasenübergangslinie $s_m A - n$ angegeben werden (vergl. Tab. 6.1). In allen Fällen handelt es sich um graphische Extrapolationen;

deshalb sind die erhaltenen Daten mit den in der Tab. 6.1 gleichfalls angegebenen relativ großen Fehlern behaftet.

Tabelle 6.1 : Vergleich der Tripelpunkte

	T/K	p/MPa
Kleinhans/Herrmann /51,136/	355,7 +/- 1	132 +/- 2
Cladis et al. /138/	354,7 +/- 1	120 +/- 2
diese Arbeit	356,4 +/- 1	120 +/- 2

Zusammenfassend ist zu sagen, daß im Rahmen dieser Arbeit anhand der Untersuchungen am 80CB im unteren Druckbereich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten erzielt wurde.

6.2.2 4-n-Nonyloxy-4'-cyanobiphenyl (90CB)

In Abb. 6.6 wird das Phasendiagramm des 90CB im unteren Druckbereich bis 200 MPa vorgestellt. Der Druck ist hier wiederum als Funktion der Temperatur dargestellt. Neben Meßdaten von Kleinhans /136/, die durch Quadrate symbolisiert sind, werden auch eigene Ergebnisse in Form von Kreisen wiedergegeben. Die Werte von Kleinhans entstammen erneut DTA-Messungen und sind zwischen eigentlichen Meßwerten interpolierte Daten, d.h. die wirklich gemessenen Daten tauchen in dem Dia-

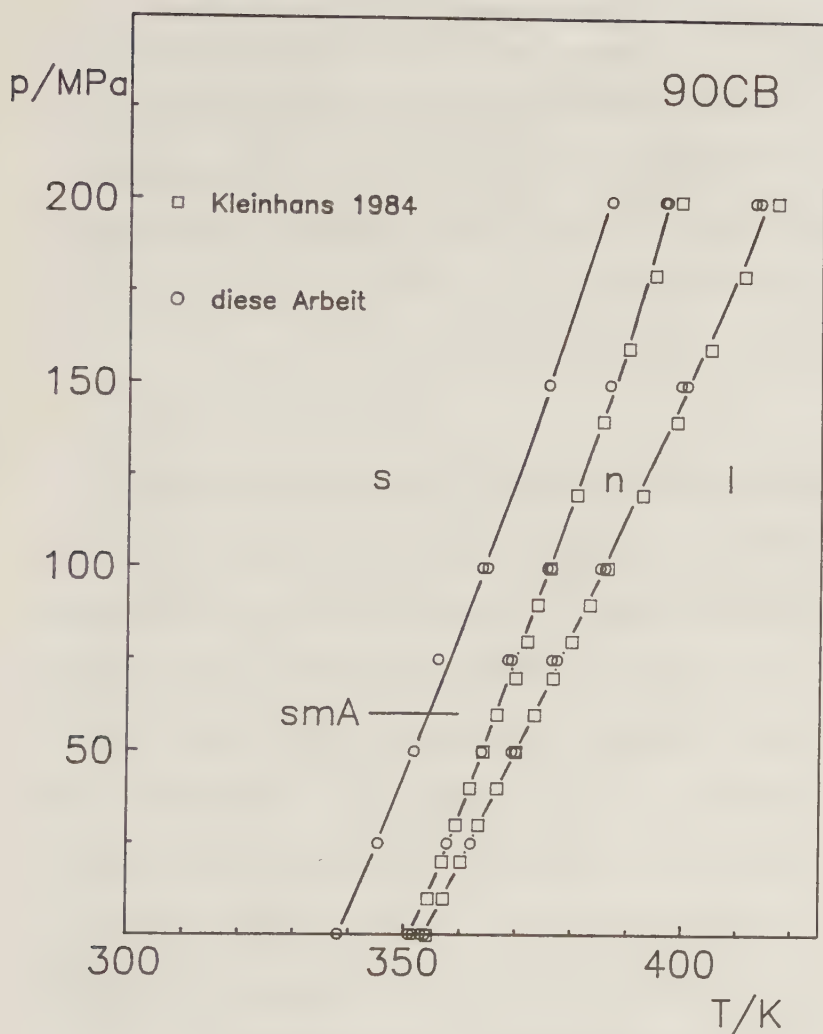


Abb. 6.6 p-T-Phasendiagramm des 90CB bis 200 MPa
- Vergleich mit Literaturdaten /136/

gramm nicht auf. Leider fehlen auch hier wieder die Meßergebnisse für die Schmelzumwandlung.

Im unteren Druckbereich ist die Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut; in wenigen Fällen ergibt sich eine Abweichung von maximal 1 K. Dabei muß berücksichtigt werden, daß Kleinhans nach eigenen Aussagen große Schwierigkeiten bei der Ermittlung der smA - n -Umwandlung hatte. Wie bereits in Kap. 5 erwähnt wurde, konnte er diese Ergebnisse nur über differenzierte DTA-Signale erhalten.

Im oberen Druckbereich sind die Abweichungen zwischen den Daten von Kleinhans und denen dieser Arbeit deutlicher zu erkennen (ca. 2-3 K). Dies könnte einmal an der Meßgenauigkeit liegen oder aber auch an der nicht ganz zutreffenden Inter- bzw. Extrapolation. Eine weitere Ursache wäre möglicherweise auch die Reinheit der verwendeten Substanzen. In dieser Arbeit lag sie bei mehr als 99,8 %. Da die von Kleinhans vermessene Substanz, wie schon vorher das 80CB, von derselben Firma bezogen wurde, sollten auch die von ihm vermessenen Proben eine ähnliche Reinheit aufweisen. Einige DTA-Probemessungen von Rübesamen /137/, die mit derselben Meßsubstanz wie in dieser Arbeit verwendet durchgeführt wurden, bestätigten die schlechte Auflösung der smA - n -Umwandlung, wie sie bereits Kleinhans beobachtet hatte. Zum anderen konnten die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden.

Ein Vergleich der Phasendiagramme in Abb. 6.5 und 6.6 ergibt zusammenfassend, daß, soweit andere Meßdaten vorliegen, eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit erhaltenen Daten mit Literaturwerten besteht. Damit ist bestätigt, daß die hier vorgestellte Apparatur im Rahmen der Meßgenauigkeit für Untersuchungen zum Phasenverhalten z.B. von Flüssigkristallen tauglich ist.

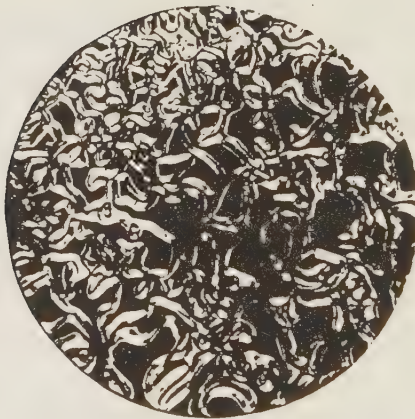
6.3 Beispiele für beobachtete Texturen

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, stimmten die beobachteten Texturen nicht mit solchen überein, die z.B. von Demus und Richter bzw. Sackmann /107-109/ veröffentlicht werden. Diese betrachten die zu untersuchenden Phasen unter Normaldruck, wobei sich die flüssigkristalline Substanz mit einer Schichtdicke von etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ zwischen zwei Glasplättchen befindet. In Abb. 6.7a ist ein Beispiel für eine so fotografierte nematische Schlieren-Textur gegeben /144/.

Schon durch die Vergrößerung der Schichtdicke werden völlig andersartige Texturen erzielt. Ein Beispiel hierfür findet sich in Abb. 6.7b. Der Abstand zwischen den Glasplättchen beträgt hier etwa $100\text{ }\mu\text{m}$, ist also zehnmal größer als in der Abb. 6.7a. Die Folge davon ist, daß die Bilder räumlich erscheinen. Ähnliche Effekte konnten bereits von Reisig /143/ beobachtet werden. In der vorliegenden Arbeit kann die Schichtdicke in den meisten Fällen nur abgeschätzt werden. Bei der



a



b

Abb. 6.7 Beispiele für nematische Texturen eines Flüssigkristalls

a : Schlieren-Textur (Filmdicke ca. $10\ \mu\text{m}$) nach Sackmann/Demus /108/

b : Fäden (Filmdicke ca. $100\ \mu\text{m}$) nach Chandrasekhar /19/

Verwendung der Plättchenzelle ist sie über die Dicke des Abstandshalters festgelegt (ca. 25 μm). Für Messungen mit der Schlauchzelle ist es nicht möglich, die Dicke der flüssigkristallinen Substanz genau zu ermitteln. Allerdings kann aufgrund der Ähnlichkeit der Erscheinungsbilder vermutet werden, daß sie in der gleichen Größenordnung lag wie bei der Plättchenzelle. Hin und wieder war jedoch auch ein ähnliches Erscheinungsbild wie in Abb. 6.7b zu beobachten, d.h. die Dicke der beobachteten Flüssigkristallschicht konnte etwa zwischen 10 und 100 μm schwanken.

In Kap. 3 wurde auf die Theorie der Wechselwirkung von polarisiertem Licht und anisotropen Medien eingegangen. Deshalb sollen hier lediglich die Schwierigkeiten, die aus der Verwendung von Saphiren resultieren, kurz zusammengefaßt werden.

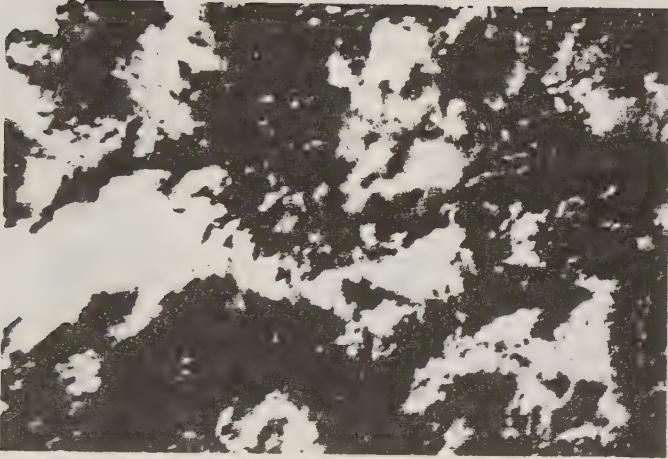
Aufgrund nicht optimal geschnittener Saphire, d.h. Saphire deren C-Achse nicht vollkommen parallel zur Achse des einfallenden Lichtes verläuft, ändert das zuvor linear polarisierte Licht seine Schwingungsrichtung (vergl. Kap. 3). Es kann so durch einen zweiten, zu dem ersten um 90° gekreuzten, Polarisationsfilter nicht ausgelöscht werden. Somit ist unter dieser Voraussetzung keine völlige Dunkelfärbung des beobachtbaren Bereiches zu erzielen. Tatsächlich konnte anhand optischer Methoden nachgewiesen werden, daß die Auslenkung der C- von der optischen Achse ca. 3-4° beträgt /144/ (vergl. Kap. 3.3). Hinzu kommen Inhomogenitäten in der Struktur der Saphire. Diese werden wahrscheinlich schon durch die Züchtung

der (künstlichen) Kristalle hervorgerufen, können dann möglicherweise infolge der auftretenden Drücke jedoch noch verstärkt werden.

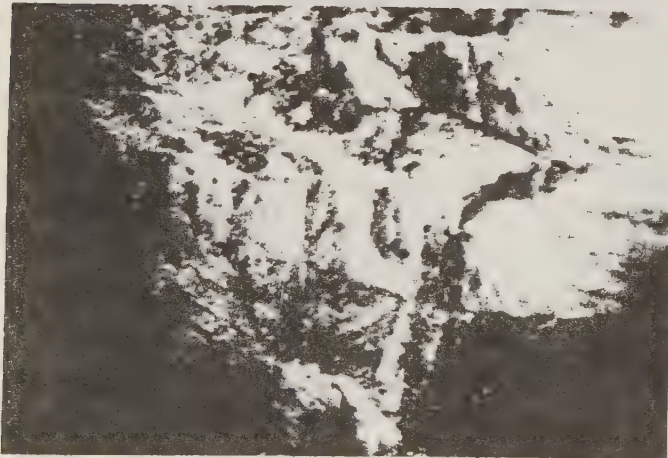
Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, bei den für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Meßmethode günstigsten Bedingungen zu messen. Die erreichte Veränderung des polarisierten Lichtes ist damit nicht allein durch die flüssigkristalline Schicht bedingt, sondern auch durch die verwendeten Saphire, die diese Schicht an Dicke bei weitem übertreffen. Damit wird es erforderlich, an einigen Beispielen die grundsätzlichen Merkmale der untersuchten Texturen zu beschreiben. Die nachstehenden Bilder sind jeweils mit einer 80-fachen Vergrößerung aufgenommen worden.

In der Abb. 6.8 sind zwei für die feste Phase typische Bilder vorgestellt. Es überwiegen mehr oder weniger dunkle, braune Farbschattierungen, die zusammenhängende, sich ähnelnde Blöcke ergeben. Der dunkle Rand in der Abb. 6.8b entsteht durch die zunehmende Schichtdicke infolge der aufeinandertreffenden Konen der Saphire.

Drei Beispiele für smA-Texturen des 90CB werden in der Abb. 6.9 gezeigt. Diese Photographien sind deutlich heller als die vorher gezeigten. Im Mikroskop sind vorherrschend Blau- und Gelbtöne zu sehen. Es können auch hier ähnliche Felder erkannt werden, die bei diesen gezeigten Bildern jedoch möglicherweise infolge der geringen sich zwischen den Saphiren befinden-



a

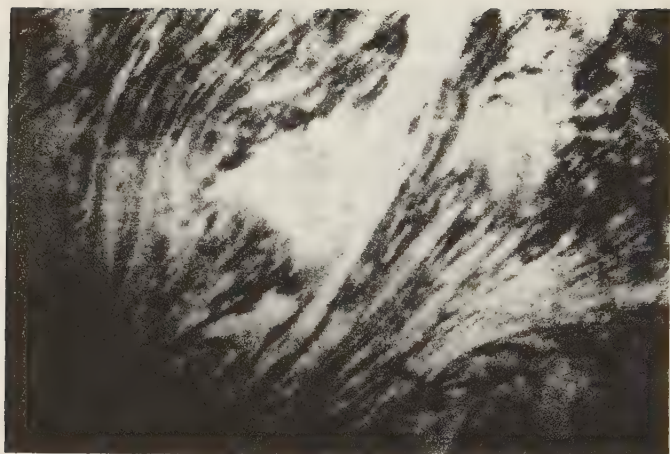


b

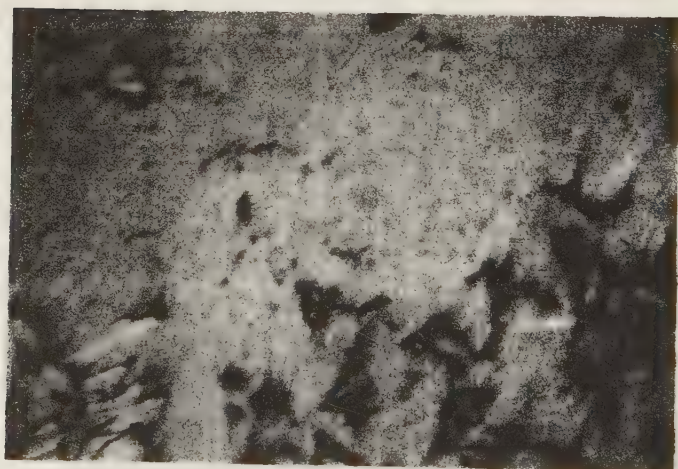
Abb. 6.8 Textur der festen Phase des 90CB (Vergr. 27:1)

a : 75 MPa

b : 400 MPa



a



b

Abb. 6.9 Textur der smA-Phase des 90CB (Vergr. 27:1)

a : 25 MPa

b : 50 MPa

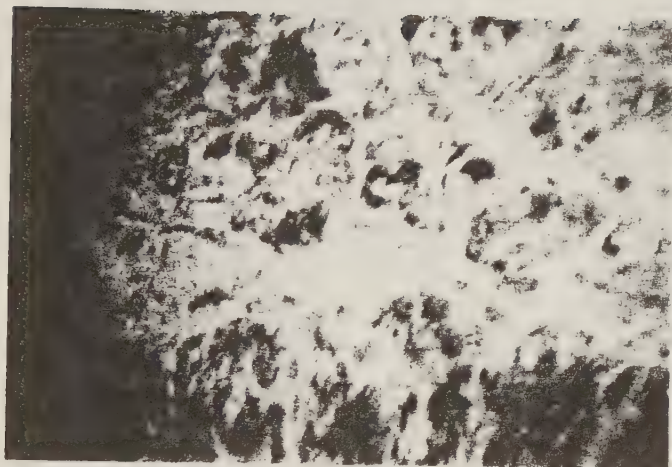


Abb. 6.9c Textur der smA-Phase des 90CB bei 400 MPa
(Vergr. 27:1)

den Substanzmenge nicht weiter zusammenhängend sind. In der Abb. 6.9c ist ein Bild gezeigt, das stark an die Fan-Strukturen der smA-Phase erinnert, wie sie in der Literatur beschrieben wird. Die Form der "Fächer" und das Brechen der Strukturen beim Aufeinandertreffen zweier unterschiedlich ausgerichteter Bereiche ist typisch für die Fan-Struktur der smA-Phase. Nicht gefunden wird hingegen die dort beschriebene Farbigkeit. Diese Textur erscheint im Mikroskop eher einfarbig, blau-grau. Diese andere Farbigkeit ist ebenfalls auf die verwendeten Saphire zurückzuführen (vergl. Kap. 3).

Für die nematische Phase des 90CB ist in der Abb. 6.10 ein Beispiel gegeben. Deutlich zu erkennen sind fadenförmige Strukturen, die ein wenig an "Kaulquappen" erinnern. Ähnliches Verhalten findet sich auch in der Abb. 6.11; vorgestellt wird hier das Bild einer nematischen Phase des 70CB. Es lassen sich ebenfalls Bereiche erkennen, in denen diese fadenförmigen Strukturen vorherrschen. Die größeren dunklen Flecken deuten wahrscheinlich auf eine Verstärkung der Inhomogenitäten im Saphir hin.

Als letztes Bild ist in der Abb. 6.12 der Übergang der isotrop flüssigen in eine nematische Phase des 70CB gezeigt. Die flüssige Phase befindet sich dabei auf der rechten Seite des Bildes, die nicht vollständig dunkel wird. In diese Phase hinein schiebt sich die nematische in Form kleiner Tröpfchen, die sich zu einer eigenständigen Struktur verdichten. Diese Tröpfchen sind nicht zu verwechseln mit den in Kap. 5 und 6 erwähnten aus Silikonöl bestehenden, die hier in der flüssigen Phase nicht zu erkennen sind.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die an dieser Stelle gezeigten Bilder der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen zwar nur wenig den in der Literatur vorgestellten entsprechen, daß jedoch deutliche Unterschiede der gezeigten Texturen bestehen, die eine eindeutige Zuordnung zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phasen erlauben.



Abb. 6.10 Textur der nematischen Phase des 90CB bei 75 MPa
(Vergr. 27:1)

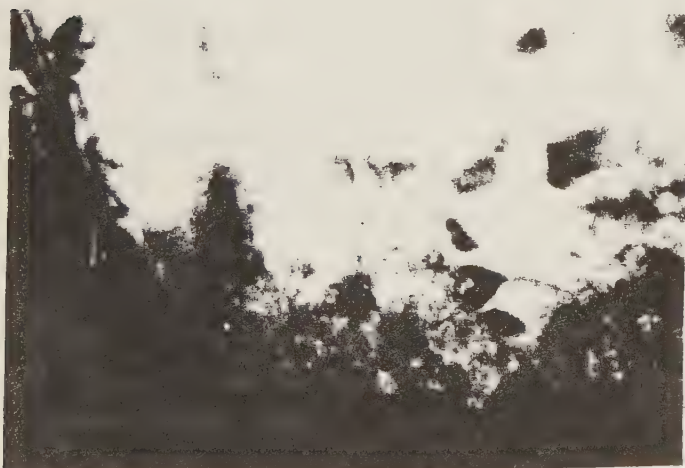


Abb. 6.11 Textur der nematischen Phase des 70CB bei 200 MPa
(Vergr. 27:1)

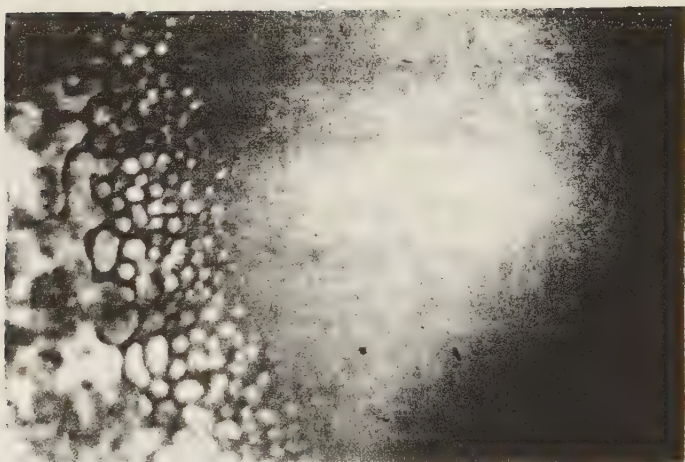


Abb. 6.12 Textur des Übergangs isotrop flüssig - nematisch
bei 75 MPa (Plättchenzelle 2; Vergr. 27:1)

7. Ausblick

Obwohl die entwickelten Fenster und Zellen grundsätzlich für die durchgeführten Messungen geeignet sind, sollen an dieser Stelle dennoch einige Vorschläge gemacht werden, die möglicherweise zu Weiterentwicklungen führen könnten.

Zunächst ist es denkbar, daß sich die häufig verwendeten Saphire durch Glas ersetzen ließen. Es wird in vielen verschiedenen Härten mit unterschiedlichen Eigenschaften angeboten. Unsicher ist allerdings, ob dieses Material für die angestrebten hohen Drücke geeignet ist, da sich neben der Frage der Belastbarkeit auch das Problem der Veränderung der optischen Eigenschaften ergibt /135/ (vergl. Kap. 3.2.3).

Beim Aufbau der Fenster ist es wahrscheinlich, daß unter Verwendung anders geschliffener Saphire (Vermeiden von Kanten auf der dem Druck zugewandten Seite) und solchen mit weniger Fehlern deren Lebensdauer gesteigert werden kann. Es ist ebenfalls vorstellbar, daß die vorgestellte Art der Dichtung nicht die optimale Lösung des Problems ist. So sollte ein nach dem Poulter-Prinzip gedichtetes Fenster eine längere Haltbarkeit der Saphire aufweisen.

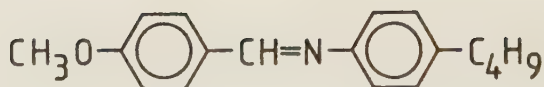
Für die Zellen gilt ebenfalls, daß sie sich bei den durchgeführten Messungen bewährt haben, aber auch hier sind Weiterentwicklungen vorstellbar. Bei der Schlauchzelle könnte eventuell ebenfalls versucht werden, Saphir durch Glas zu er-

setzen. Dies sollte hier sogar möglich sein, ohne daß mit Störungen durch Spannungsdoppelbrechung gerechnet werden muß, da der Druck auf die Zelle gleichmäßig einwirkt. Außerdem wäre es denkbar, daß auch ein anderes Material als Teflon Verwendung finden könnte, um den Meßbereich hinsichtlich der Temperatur ausdehnen zu können. Gedacht wird hierbei vor allen Dingen an Metalle, z. B. Blei, das auch bei DTA-Messungen eingesetzt wird. Die Plättchenzelle 2, die aufgrund ihrer optischen Eigenschaften besonders erfolgversprechend ist, könnte mit Hilfe einer Dichtung aus Blei vielleicht ebenfalls für höhere Temperaturen geeignet sein.

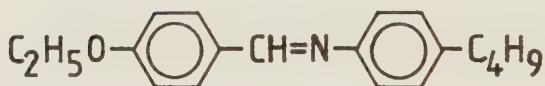
Der Druck mußte während der Messungen bisher von Hand nachgeregelt werden; es ist jedoch durchaus denkbar, daß mit Hilfe eines, an der Spindelpresse angebrachten Motors, der Druck zu einer regelbaren Größe wird. Darüberhinaus kann er, mit Hilfe der Druckdose in ein elektrisches Signal gewandelt, über einen kürzlich fertiggestellten A/D-Wandler /L26/ in einen Rechner eingelesen werden; damit wird eine bessere Kontrolle des Druckes möglich.

Hinsichtlich der untersuchten Substanzen ist es denkbar, daß bei den Flüssigkristallen die Untersuchung von Mischungen aus Substanzen homologer Reihen weitere interessante Erkenntnisse liefern könnte. Des weiteren sollte es mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur möglich sein, auch ganz andere Substanzklassen im Hinblick auf ihr Schmelzverhalten unter Hochdruck untersuchen zu können.

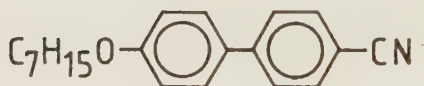
A N H A N G



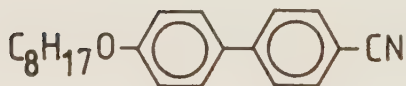
MBBA 4-Methoxybenzyliden-4-n-butylanilin



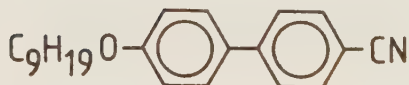
EBBA 4-Ethoxybenzyliden-4-n-butylanilin



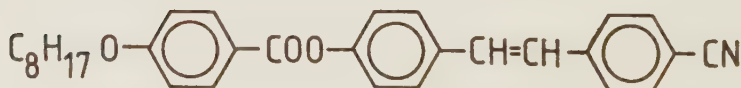
70CB 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl



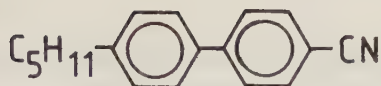
80CB 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl



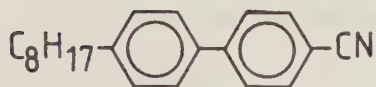
90CB 4-n-Nonyloxy-4'-cyanobiphenyl



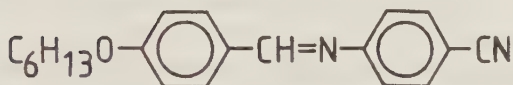
T₈ Octyloxy-4'-benzoyloxy-4-cyanostilben



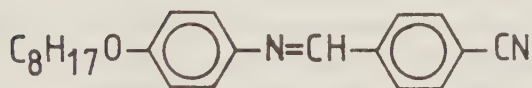
5CB 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl



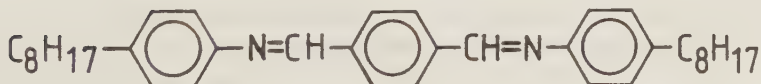
8CB 4-n-Octyl-4'-cyanobiphenyl



HBAB 4-n-Hexyloxybenzyliden-4'-aminobenzonitril



CBOOA N-4-Cyanobenzyliden-4'-octyloxyanilin



TBAA(8) Terephthal-bis-(4-n-octylanilin)

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
2.1 Strukturen der smektisch A (a), nematischen (b) und cholesterischen (c) Phase /19/	10
3.1 Wirkung eines Polarisationsfilters auf unpolarisiertes Licht	17
3.2 Überblick über Kristallstrukturen isotroper, einachsiger und zweiachsiger Kristalle /113/	19
3.3 Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlichen (o) und des außerordentlichen (e) Strahls /110/ für:	
a: optisch positive einachsige Kristalle	21
b: optisch negative einachsige Kristalle	21
3.4 Indikatrix (nach /113/) eines	
a: optisch positiven einachsigen Kristalls	24
b: optisch negativen einachsigen Kristalls	24
c: Ermittlung der Schwingungsrichtung und der Brechungsindizes n_o und n_e aus der Indikatrix für eine beliebige Schnittebene des Kristalls (Erklärungen: vergl. Text)	25
3.5 Interferenzbild eines einachsigen Kristalls aus einer konoskopischen Untersuchung /111/	32
4.1 schematischer Aufbau der optischen Hochdruckapparatur	34
4.2 optischer Hochdruckautoklav	36
4.3 Hochdruckfenster ("einfache" Konstruktion)	37

	Seite
4.4 Hochdruckfenster (verschraubbarer Saphir)	39
4.5 Hochdruckfenster (Prinzip des Bridgman-Stempels)	40
4.6 Vergleich eines verwendeten unbeschädigten Fensters mit einem zerborstenen Fenster	41
4.7 Hochdruckmeßzelle (Plättchen-Zelle 1)	46
4.8 HochdruckMeßzelle (Schlauchzelle)	53
4.9 Hochdruckmeßzelle (Plättchenzelle 2)	57
4.10 Funktion zur Umrechnung der Temperatur von mV in K: Anpassung eines Polynoms dritten Grades an die Meßdaten	65
5.1 Methode der Auswertung am Beispiel von zwei verschiedenen Intensitätsverläufen als Funktion der Temperatur	71
5.2 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 70CB (Übergänge: s - n; n - 1) bei zwei verschiedenen Drücken	73
5.3 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 80CB (Übergänge: s - smA; smA - n) bei zwei verschiedenen Drücken	78
5.4 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 80CB (Übergänge: s - n; n - 1) bei 350 MPa	81
5.5 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 90CB (Übergang: smA - n) bei vier verschiedenen Drücken	83

	Seite
5.6 Intensitäts-Temperatur-Verläufe des 90CB (Übergänge: $n \rightarrow 1$; $1 \rightarrow n$) bei konstantem Druck. Beispiel für verschiedene Stufenformen	85
6.1 p-T-Phasendiagramm des 70CB	90
6.2 p-T-Phasendiagramm des 80CB	93
6.3 p-T-Phasendiagramm des 90CB	96
6.4 p-T-Phasendiagramm des 80CB nach Cladis /138/	101
6.5 p-T-Phasendiagramm des 80CB bis 200 MPa - Vergleich mit Literaturdaten /51,136/	102
6.6 p-T-Phasendiagramm des 90CB bis 200 MPa - Vergleich mit Literaturdaten /136/	105
6.7 Beispiele für nematische Texturen eines Flüssigkristalls	
a : Schlieren-Textur (Filmdicke ca. 10 μm) nach Sackmann/Demus /108/	108
b : Fäden (Filmdicke ca. 100 μm) nach Chandrasekhar /19/	108
6.8 Textur der festen Phase des 90CB (Vergr. 27:1)	
a : 75 MPa	111
b : 400 MPa	111
6.9 Textur der smA-Phase des 90CB (Vergr. 27:1)	
a : 25 MPa	112
b : 50 MPa	112
c : 400 MPa	113

	Seite
6.10 Textur der nematischen Phase des 90CB bei 75 MPa (Vergr. 27:1)	115
6.11 Textur der nematischen Phase des 70CB bei 200 MPa (Vergr. 27:1)	115
6.12 Textur des Übergangs isotrop flüssig - nematisch bei 75 MPa (Plättchenzelle 2; Vergr. 27:1)	116

Tabelle A1

Physikalische Eigenschaften der Silikonöle AS 4, AS 50 und AS 100 /145/			
Silikonöle AS	4	50	100
Viskosität bei 298 K /cSt	4	50	100
Viskosität bei 298 K /°Engler	1,3	6,6	13
Dichte bei 298 K /kg m ⁻³	940	990	1000
Flammpunkt /K	373	503	543
Flüchtigkeit nach 2 Std. bei 523 K im offenen Tiegel /%	100	2	1
Brechungsindex bei 298 K	1,410	1,420	1,425
Spezifische Wärmekapazität bei 298 K / kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	1,463	1,505	1,547
Wärmeleitfähigkeit bei 323 K / J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹	0,142	0,146	0,146

Tabelle A2

Phasenumwandlungstemperaturen des EBBA: Vergleich von Probenmessungen (a) mit Literaturdaten von Spratte (b) /120,121/ und Feyz und Kuss (c) /122/ (* berechnete Daten)

p/MPa	T/K ($s_1 \rightarrow n$)	T/K ($s_2 \rightarrow n$)	T/K ($n \rightarrow 1$)	
44,5	319,4	323,2	-----	(b)
45,7	-----	-----	370,1	(b)
50,0	321,5	-----	370,5	(a)
50,0		318,3	365,6	(c)
52,0	321,6	324,5	-----	(b)
53,0	-----	-----	373,5	(b)
64,0	325,0	-----	-----	(b)
65,8	-----	-----	378,1	(b)
70,0	-----	-----	378,5	(a)
70,0		329,9	376,9	(c)
71,0	326,7	-----	-----	(b)
71,5	326,2	-----	-----	(a)
87,0	-----	334,6	-----	(b)
89,3	-----	-----	387,0	(b)
90,0		335,5	383,4	(c)
91,7	331,3	335,8	-----	(b)
92,0	-----	328,2	-----	(a)
94,0	-----	-----	387,0	(b)
97,8	333,0	-----	-----	(a)
102,5	-----	338,7	-----	(b)
105,8	-----	-----	391,7	(b)
110,0		341,0	389,8	(c)
183,7	-----	359,1	-----	(b)
188,5	-----	-----	418,4	(b)
190,0		361,8	412,8	(c)
197,0	363,2	-----	-----	(a)
200,0	363,2	-----	-----	(a)
200,0	364,2	-----	419,6	(a)
207,5	360,7	365,9	424,8	(b)
210,0		366,1	418,1	(c)*

Tabelle A3

Phasenumwandlungstemperaturen des 70CB als Funktion des Druckes für den Übergang: s $\rightarrow$ n (Messungen bei steigender Temperatur); Schlauchzelle

p/MPa	T(s $\rightarrow$ n)/K
0,1	322,0
25,0	334,6
25,0	335,5
50,0	341,5
75,0	347,8
100,0	353,7
100,0	353,3
150,0	365,1
150,0	364,3
200,0	375,0
200,0	375,5
250,0	385,4
300,0	394,3
350,0	401,8
350,0	403,0
450,0	419,0

Tabelle A4

Phasenumwandlungstemperaturen des 70CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: $n \rightarrow 1$, $1 \rightarrow n$			
p/MPa	T($n \rightarrow 1$)/K	T($1 \rightarrow n$)/K	
0,1	347,4	346,4	
25,0	355,7	---	
25,0	---	356,6	
50,0	366,1	365,2	
100,0	383,0	382,1	
150,0	398,6	398,0	
200,0	412,9	411,9	
200,0	413,4	412,3	
250,0	427,6	426,4	
300,0	439,8	439,0	
300,0	440,0	438,8	
300,0	440,4	439,3	
350,0	452,9	451,8	
450,0	476,8	475,3	

Tabelle A5

Phasenumwandlungstemperaturen des 70CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: $s \rightarrow n$, $n \rightarrow 1$, $1 \rightarrow n$ Plättchenzelle			
p/MPa	T($s \rightarrow n$)/K	T($n \rightarrow 1$)/K	T($1 \rightarrow n$)/K
25,0	---	357,3	356,4
75,0	347,4	374,3	373,4

Tabelle A6

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: s $\rightarrow$ smA (1), s $\rightarrow$ n (2)
(Messungen bei steigender Temperatur); Schlauchzelle

p/MPa	T/K	
0,1	328,2	
25,0	335,1	
50,0	342,2	
50,0	341,2	(1)
75,0	346,8	
75,0	347,9	
100,0	353,2	
125,0	358,4	
125,0	359,1	
150,0	363,3	
175,0	368,1	
200,0	373,5	
250,0	384,7	(2)
300,0	393,7	
300,0	394,0	
350,0	403,0	
400,0	411,1	
454,0	420,3	

Tabelle A7

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: s → smA (1), s → n (2) (Messungen bei steigender Temperatur); Plättchenzelle		
p/MPa	T/K	
10,0	331,2	
20,0	333,3	(1)
90,0	350,0	
140,0	361,0	(2)

Tabelle A8

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: smA → n, n → smA; Schlauchzelle		
p/MPa	T(smA → n)/K	T(n → smA)/K
0,1	340,9	340,0
0,1	---	339,7
25,0	344,6	343,9
25,0	344,4	---
50,0	348,0	347,6
75,0	351,6	350,9
100,0	355,3	353,7

Tabelle A9

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: smA $\rightarrow$ n, n $\rightarrow$ smA; Plättchenzelle		
p/MPa	T(smA $\rightarrow$ n)/K	T(n $\rightarrow$ smA)/K
10,0	342,3	341,6
20,0	344,0	---
90,0	353,6	353,7

Tabelle A10

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: n $\rightarrow$ l, l $\rightarrow$ n; Plättchenzelle		
p/MPa	T(n $\rightarrow$ l)/K	T(l $\rightarrow$ n)/K
10,0	357,3	356,6
20,0	360,6	359,9
90,0	383,0	382,4
140,0	398,3	397,1

Tabelle A11

Phasenumwandlungstemperaturen des 80CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: $n \rightarrow 1$, $1 \rightarrow n$;
Schlauchzelle

p/MPa	T($n \rightarrow 1$)/K	T($1 \rightarrow n$)/K
0,1	354,3	353,2
0,1	---	352,3
25,0	362,5	361,5
75,0	379,0	377,8
75,0	379,4	377,9
100,0	387,0	385,8
125,0	395,4	392,9
125,0	395,1	---
150,0	402,5	400,5
175,0	409,0	408,1
200,0	415,4	414,5
200,0	416,0	414,9
200,0	---	414,7
250,0	429,0	427,6
300,0	441,9	441,0
350,0	453,7	452,6
400,0	464,6	464,1
490,0	486,3	---

Tabelle A12

Phasenumwandlungstemperaturen des 90CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: s $\rightarrow$ smA (1), s $\rightarrow$ n (2)
(Messungen bei steigender Temperatur); Schlauchzelle

p/MPa	T/K	
0,4	337,9	
25,0	345,1	
50,0	351,5	
75,0	355,7	
100,0	363,5	
100,0	364,5	
150,0	375,4	(1)
200,0	386,5	
250,0	394,1	
300,0	405,7	
400,0	422,5	
400,0	421,1	
450,0	429,0	(2)
550,0	441,4	

Tabelle A13

Phasenumwandlungstemperaturen des 90CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: smA $\rightarrow$ n, n $\rightarrow$ smA; Schlauchzelle

p/MPa	T(smA $\rightarrow$ n)/K	T(n $\rightarrow$ smA)/K
0,4	351,5	350,7
25,0	357,5	---
50,0	363,7	---
75,0	368,9	368,2
100,0	376,0	375,2
150,0	386,4	---
200,0	396,6	396,2
250,0	405,4	404,7
300,0	---	416,1
400,0	433,3	---
400,0	432,1	---

Tabelle A14

Phasenumwandlungstemperaturen des 90CB als Funktion des Druckes für die Übergänge: $n \rightarrow 1$, $1 \rightarrow n$;
Schlauchzelle

p/MPa	T($n \rightarrow 1$)/K	T($1 \rightarrow n$)/K
0,4	353,7	352,8
25,0	361,8	---
50,0	369,8	369,1
75,0	377,1	376,1
100,0	385,6	384,7
150,0	400,4	399,3
200,0	413,7	412,7
250,0	425,3	424,5
300,0	438,3	437,2
400,0	460,7	459,6
400,0	460,0	458,7
450,0	471,1	470,2
540,0	488,5	---

Lieferverzeichnis

- L 1 Zentrale Werkstätten der Ruhr-Universität Bochum
- L 2 Wacker-Chemie GmbH, München
- L 3 Spindler & Hoyer, Göttingen
- L 4 Wild Heerbrugg Ltd., Heerbrugg, Schweiz
- L 5 Keithley Instruments, München
- L 6 Hewlett-Packard GmbH, Bad Homburg
- L 7 Nova-Werke Deutschland, Neu-Isenburg
- L 8 Philips, Kassel
- L 9 Badische Industrie-Edelstein-Gesellschaft mbH, Elzach
- L10 Emerson & Cuming, Oevel, Belgien
- L11 Röhm GmbH, Darmstadt
- L12 Labomatic GmbH, Sinsheim
- L13 DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH, Bad Nauheim
- L14 Olympus, Hamburg
- L15 Heise Bourdon Tube Comp., Newton, Conn., USA
- L16 Burster Präzisionsmeßtechnik, Gernsbach
- L17 Giersiepe, Hagen
- L18 Elektronische Werkstätten der Ruhr-Universität Bochum
- L19 Riedel-de Haen AG, Seelze-Hannover
- L20 BDH Ltd., Poole, England

Literaturverzeichnis

- 1 R. Virchow, Virchows Arch. **6**, 572 (1854)
- 2 G. Valentin: Die Untersuchungen der Pflanzen- und der Tiergewebe im polarisierten Lichte, Engelmann, Leipzig, 1861.
- 3 O. Lehmann, Molekularphysic Vol. I u. II **II**, 221 (1889)
- 4 F. Reinitzer, Monatsh. **9**, 421 (1888)
- 5 O. Lehmann, Verh. der Dtsch. Phys. Ges., Sitzung vom 16.3.1900, S. 1 ff (1900)
- 6 O. Lehmann: Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen, Engelmann, Leipzig, 1904.
- 7 R. Schenck: Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Engelmann, Leipzig, 1905.
- 8 a) E. Bose, Phys. Z. **8**, 513 (1907)
b) E. Bose, Phys. Z. **9**, 708 (1908)
c) E. Bose, Phys. Z. **10**, 230 (1909)
d) E. Bose und F. Conrad, Phys. Z. **9**, 196 (1908)
- 9 a) M. Born, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Phys. Math. Kl. v. 25.5.1916 **XXX**, 614 (1916)
b) M. Born und F. Stumpf, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Phys. Math. Kl. v. 25.5.1916 **XL**, 1043 (1916)
- 10 G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) **18**, 273 (1922)
- 11 O. Wiener, Ges. Wiss. Sitzungsber. **61**, 113 (1909)
- 12 O. Lehmann, Ann. Phys. (Leipzig) **74**, 445 (1924)
- 13 H. Kelker, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 1 (1973)
- 14 W. Fehrenbach, A. Stieb und G. Meier, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **126**, 299 (1985)
- 15 H. Kelker und R. Hatz: Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 16 W. Helfrich und G. Heppke (Eds.): Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order, Springer Ser. Chem. Phys. **11**, Springer Verlag, Berlin (1980).
- 17 R. Eidenschink, Chem. Unserer Zeit **18**, 168 (1984)

- 18 R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123**, 57 (1985)
- 19 S. Chandrasekhar: *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge (1977).
- 20 H. Sackmann, *Progr. Colloid & Polym. Sci.* **69**, 73 (1984)
- 21 G.H. Brown, *Chem. Stosow.* **28**, 351 (1984)
- 22 R.S. McEwen, *J. Phys. E*: **20**, 364 (1987)
- 23 E.T. Samulski und D.B. DuPré, *Adv. Liq. Cryst.* **4**, 121 (1979)
- 24 a) R.L. Laughlin, *Adv. Liq. Cryst.* **3**, 42 (1978)
b) R.L. Laughlin, *Adv. Liq. Cryst.* **3**, 99 (1978)
- 25 S. Friberg, *Adv. Liq. Cryst.* **3**, 149 (1978)
- 26 J. Charvolin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **113**, 1 (1984)
- 27 F. Schambil und M.J. Schwuger, *Colloid Polym. Sci.* **265**, 1009 (1987)
- 28 D.V. Rose und M.R. Kuzma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **4**, 39 (1986)
- 29 S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva und K.A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1977)
- 30 S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63**, 171 (1981)
- 31 S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva und K.A. Suresh in: *Proc. Int. Conf. Liq. Cryst.*, Bangalore 1979, S. 33 ff. Ed. S. Chandrasekhar, Heyden, London, 1980.
- 32 C. Destrade, M.C. Bernaud, H. Gasparoux, A.M. Levelut und Nguyen Huu Tinh in: *Proc. Int. Conf. Liq. Cryst.*, Bangalore 1979, S. 29 ff. Ed. S. Chandrasekhar, Heyden, London, 1980.
- 33 C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A.M. Levelut und J. Malthe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984)
- 34 Nguyen Huu Tinh, P. Foucher, C. Destrade, A.M. Levelut und J. Malthe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **111**, 277 (1984)
- 35 S. Chandrasekhar, K.L. Savithramma und N.V. Madhusudana, *Liq. Cryst. Ordered Fluids* **4**, 299 (1984)
- 36 R.A. Wheeler und G.R. Van Hecke, *Liq. Cryst. Ordered Fluids* **4**, 283 (1984)
- 37 A. Ciferi, W.R. Krigbaum und R.B. Meyer: *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, New York, 1982.

- 38 A. Blumenstein, J. Asrar und R.B. Blumenstein, *Liq. Cryst. Ord. Fluids* **4**, 311 (1984)
- 39 G. Rehage und J. Frenzel, *Br. Polym. J.* **14**, 173 (1982)
- 40 E.T. Samulski, *Polym. Sci. Technol.* **28**, 65 (1985)
- 41 H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **99**, 840 (1987)
- 42 P.J. Flory in: *Recent Adv. Liq. Cryst. Polym.; Proc. Europ. Sci. Found. Polym. Work. Liq. Cryst. Polym. Syst.*, S. 99 ff, London, 1985.
- 43 A. Baumgärtner, *J. Chem. Phys.* **84**, 1905 (1986)
- 44 M. Ballauf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 1053 (1986)
- 45 G.R. Luckhurst in: *Recent Adv. Liq. Cryst. Polym.; Proc. Europ. Sci. Found. Polym. Work. Liq. Cryst. Polym. Syst.*, S. 105 ff, London, 1985.
- 46 J.J. Duska, *Plast. Eng.* **42**, 39 (1986)
- 47 G. Blinne, *Öster. Kunstst. Z.* **17**, 169 (1986)
- 48 S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, S. Ramesha und B.S. Srikanta, *Pramaña* **27**, 713 (1986)
- 49 P.E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975)
- 50 F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Archard und H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* **71**, 347 (1979)
- 51 J. Herrmann, *Dissertation*, Bochum (1982)
- 52 W. Weissflog, G. Pelzl und D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **76**, 261 (1981)
- 53 S. Sigaud, Nguyen Huu Tinh, F. Hardouin und H. Gasparoux *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **69**, 81 (1981)
- 54 P. Pollmann und B. Wiege, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **102**, 119 (1984)
- 55 R.Y. Dong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **92**, 251 (1984)
- 56 P.S. Pershan und J. Prost, *J. Phys. (Paris)* **40**, L27 (1979)
- 57 L. Longa und W.H. deJeu, *Phys. Rev. A*: **26**, 1632 (1982)
- 58 L.V. Mirantsev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **133**, 151 (1986)
- 59 G.R. Luckhurst und B.A. Timimi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **64**, 253 (1981)
- 60 T.R. Bose, L.D. Mukherjee, M.K. Roy und M.Saha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **126**, 197 (1985)

- 61 P.J. Flory und G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
a) **54**, 289 (1979)
b) **54**, 310 (1979)
- 62 W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch.*
a) **13A**, 564 (1958)
b) **14A**, 882 (1959)
c) **15A**, 287 (1960)
- 63 P. Palffy-Muhoray und B. Bergersen, *Phys. Rev. A*: **35**,
2704 (1987)
- 64 W.L. McMillan, *Phys. Rev. A*: **4**, 1238 (1971)
- 65 W.L. McMillan, *Phys. Rev. A*: **8**, 1921 (1973)
- 66 R.J. Meyer und W.L. McMillan, *Phys. Rev. A*: **9**, 899
(1974)
- 67 D. Guillon und A. Skoulios, *Europhys. Lett.* **3**, 79 (1987)
- 68 W.J.A. Goossens, *Europhys. Lett.* **3**, 341 (1987)
- 69 G.S. Attard und G.R. Luckhurst, *Chem. Phys. Lett.* **117**,
523 (1985)
- 70 Shu Changqing und Lin Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
a) **112**, 213 (1984)
b) **112**, 233 (1984)
- 71 E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz und P. Sheng: *Introduction
to Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1974.
- 72 P. Ehrenfest, *Kon. Nederl. Akad. Van Wetens.; Proc. Sect.
Sci.* **36**, 153 (1933)
- 73 J. Thoen und G. Seynhaeve, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127**,
229 (1985)
- 74 Shunsuke Takenaka, Shiro Miyake und Shigekazu Kusabaya-
shi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **126**, 211 (1985)
- 75 G. Louis, P. Peretti und B. Mangeot, *Mol. Cryst. Liq.
Cryst.* **122**, 261 (1985)
- 76 E.N. Keller, E. Nachaliel und D. Davidov, *Phys. Rev. A*:
34, 4363 (1986)
- 77 K.A. Suresh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **97**, 417 (1983)
- 78 G. Gottarelli und G.P. Spada, *J. Org. Chem.* **51**, 589
(1986)
- 79 B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf und F. Schneider, *Ann.
Phys.* **3**, 403 (1978)

- 80 F. Hardouin und A.M. Levelut, J. Phys. (Paris) **41**, 41 (1980)
- 81 G.R. Luckhurst, K.J. Smith und B.A. Timimi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **56**, 315 (1980)
- 82 Shigeru Mita und Shoichi Kondo, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **140**, 153 (1986)
- 83 M. Arendas, Acta Phys. Univ. Comenianae **25**, 151 (1984)
- 84 R.Y. Dong, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **122**, 35 (1985)
- 85 G.S. Bates, P.A. Beckmann, E.E. Burnell, G.L. Hoatson und P. Palfy-Muhoray, Mol. Phys. **57**, 351 (1986)
- 86 B.M. Fung, J. Afzal, T.L. Foss und M.-H. Chau, J. Chem. Phys. **85**, 4808 (1986)
- 87 A. Buka und A.H. Price, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **116**, 187 (1985)
- 88 H. Kresse, A. Wiegeleben und B. Gajewska, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **266**, 193 (1985)
- 89 D. Decoster und M. Bouama in: Proc. Liq. Cryst. Conf., Garmisch-Partenkirchen 1980, S. 81 ff. Eds. W. Helfrich und G. Heppke, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- 90 P. Fabre, L. Leger und M. Veyssie, Phys. Rev. Lett. **59**, 210 (1987)
- 91 H. Knepe und F. Schneider, J. Phys. E: **16**, 512 (1983)
- 92 P. Pieranski und P.E. Cladis, Phys. Rev. A: **35**, 355 (1987)
- 93 D. Langevin und M.A. Bouchiat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**, 317 (1973)
- 94 M.G.J. Gannon und T.E. Faber, Philos. Mag. A **37**, 117 (1978)
- 95 R. Shashidhar, A.N. Kalkura und S. Chandrasekhar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **64**, 101 (1980)
- 96 R. Shashidhar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **43**, 71 (1977)
- 97 S. Chandrasekhar, R. Shashidhar und K.V. Rao in: Adv. Liq. Cryst. Res. Appl.. Ed. L. Bata, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 98 R. Shashidhar, S. Somasekhar und B.R. Ratna, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **133**, 19 (1986)

- 99 J. Herrmann, H.D. Kleinhaus und G.M. Schneider, J. chim. phys. **80**, 111 (1983)
- 100 G.M. Schneider, A. Bartelt, J. Friedrich, H. Reisig und A. Rothert, Physica **139 & 140**, 616 (1986)
- 101 P. Pollmann und B. Wiege, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **72**, 271 (1982)
- 102 P. Pollmann und K. Schulte, Phase Trans. **7**, 305 (1986)
- 103 P.E. Cladis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **67**, 177 (1981)
- 104 S.K. Prasad, S. Pfeiffer, G. Heppke und R. Shashidhar, Z. Naturforsch. **40A**, 632 (1985)
- 105 H. Dörrer, H. Kneppel, E. Kuss und F. Schneider, Liq. Cryst. **1**, 573 (1986)
- 106 A. Rothert, Dissertation, Bochum (in Vorbereitung)
- 107 H. Sackmann und D. Demus, Mol. Cryst. **2**, 81 (1966)
- 108 H. Sackmann und D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 239 (1973)
- 109 D. Demus und L. Richter: Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 110 E. Buchwald: Einführung in die Kristalloptik, Sammlung Götschen **619, 619a**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1963.
- 111 E.A. Wood: Crystals and Light, van Nostrand Co., Inc., Princeton, 1964.
- 112 E.E. Wahlstorm: Optical Crystallography, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- 113 W.J. Patzelt: Polarisationsmikroskopie, Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, 1974.
- 114 H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 860 (1974)
- 115 J. Herrmann, pers. Mitteilung
- 116 I. Swaid, Dissertation, Bochum (1984)
- 117 R. Konrad, I. Swaid und G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. **10**, 307 (1983)
- 118 C.W. Wegst: Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst K.G., 1977.
- 119 Datenblatt der Badischen Industrie-Edelsteingesellschaft mbH, Elzach
- 120 W. Spratte, Diplomarbeit, Bochum (1975)

- 121 J. Herrmann, R. Sandrock, W. Spratte und G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **56**, 183 (1980)
- 122 M. Feyz und E. Kuss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 834 (1974)
- 123 P.H. Keyes, H.T. Weston und W.B. Daniels, Phys. Rev. Lett. **31**, 628 (1973)
- 124 P.H. Keyes, H.T. Weston, W.J. Lin und W.B. Daniels, J. Chem Phys. **63**, 5006 (1975)
- 125 W.J. Lin, P.H. Keyes und W.B. Daniels, Phys. Lett. **49A**, 453 (1974)
- 126 P.E. Cladis, R.K. Bogardus und D. Aadsen, Phys. Rev. A: **18**, 2292 (1978)
- 127 P.E. Cladis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **67**, 177 (1981)
- 128 F. Schneider, pers. Mitteilung
- 129 Datenblatt Labomatic GmbH, Sinsheim
- 130 Datenblatt Kleinfeld GmbH & Co. Labortechnik, Hannover
- 131 Datenblatt Thyssen-Edelstahlwerke AG, Witten
- 132 G.W. Gray und J.W.G. Goodby: Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures, Leonard Hill, Glasgrow, 1984.
- 133 P. Pollmann, J. Phys. E: **7**, 490 (1974)
- 134 P. Pollmann und H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 843 (1974)
- 135 S. Ikawa und E. Whalley, Rev. Sci. Instr. **55**, 1273 (1984)
- 136 H.D. Kleinhaus, Dissertation, Bochum (1984)
- 137 J. Rübesamen, pers. Mitteilung
- 138 P.E. Cladis, R.K. Bogardus, W.B. Daniels, G.N. Taylor, Phys. Rev. Lett. **39**, 720 (1977)
- 139 L.Liebert, W.B. Daniels, J. Phys. (Paris) **38**, L-333 (1977)
- 140 Datenblatt BDH, Frankfurt
- 141 Ichiro Hatta, Yoshihiro Nagai, Naoto Tamai, Iwao Yamazaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **123**, 295 (1985)
- 142 J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, P.J. Parsons und B.A. Timimi, Mol. Phys. **56**, 767 (1985)
- 143 H. Reisig, Diplomarbeit, Bochum (1983)
- 144 K. Medenbach, pers. Mitteilung
- 145 Datenblatt Wacker-Chemie GmbH, München

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, für die interessante Themenstellung sowie für viele wertvolle Hinweise und zahlreiche Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Privatdozent Dr. U.K. Deiters danke ich für die von ihm zur Verfügung gestellten Rechnerprogramme sowie für seine stets gewährte Hilfe und Unterstützung bei der Anfertigung eigener Programme.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn D. Dettmar, der die Bearbeitung der Glasplättchen durchführte; Herrn T. Michels danke ich herzlich für die Sandstrahlarbeiten an diesen Plättchen.

Bei Herrn Dr. O. Medenbach möchte ich mich herzlich für die konoskopische Untersuchung der verwendeten Saphire sowie für die hilfreiche Diskussion bedanken, die sehr zum Verständnis der Kristalloptik beitrug.

Ferner danke ich besonders den Lehrstuhlangehörigen Herrn R. Renzewitz und Herrn D. Rösener sowie Herrn D. Sojka und allen Mitarbeitern der Zentralwerkstätten für die Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme. Herrn N. Horstenkamp und Herrn D. Lübke gilt mein Dank für die Anfertigung einiger elektrischer Geräte.

Dem Fonds der Chemischen Industrie e.V. danke ich für die gewährte materielle Unterstützung.

Der Fa. BDH, insbesondere Herrn Dr. Jelfs, möchte für die Bereitstellung der Cyanobiphenyle danken, die durch die freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Becker der Fa. Merck ermöglicht wurde.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Angehörigen des Lehrstuhls, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Annette Kopner
Geburtsdatum, -ort: 08.09.59, Bochum
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang

Schulen: 1966 - 1969 Grundschulen in Witten
1969 - 1978 Schiller-Gymnasium in Witten
Juni 1978 Abitur

Studium: WS 1978/79-
SS 1984 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität in Bochum

Studienabschluß: Juni 1984 Diplom

Arbeitsverhältnisse: Okt. 1983-
Sept. 1984 studentische bzw. wissen-
schaftliche Hilfskraft
seit Okt. 1984 wissenschaftliche Mitar-
beiterin

